

N^o D'ORDRE :

643

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

PIERRE TARDIEU

1^{re} THÈSE. — DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS MÉSODIHYDRO-
ANTHRACÉNIQUES PRIMAIRES ET SECONDAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 juin 1960 devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER..... *Président.*

WILLEMART..... } *Examineurs.*
MAITTE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE :

643

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

PIERRE TARDIEU

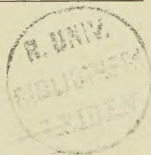
1^{re} THÈSE. — DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS MÉSODIHYDRO-
ANTHRACÉNIQUES PRIMAIRES ET SECONDAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 juin 1960 devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER..... *Président.*

WILLEMART..... } *Examineurs.*
MAITTE..... }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. Pénès

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	QUELET	T	Chimie organique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
BARRABÉ	T	Géologie struct. et géologie appliquée.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	JUNG	T	Pétrographie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
BOULIGAND	T	Analyse appliquée à la Géométrie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
TEISSIER	T	Zoologie.	AMIEL	T	Chimie des Solides.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	HOGART	T	Minéralogie et Cristallographie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	J.-P. MATHIEU	T	Recherches physiques.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biol. végétale (P.C.B.).
LAFFITE	T	Chimie générale.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	JOST	T	Physiologie comparée.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
P. DRACH	T	Zoologie.	MALAYARD	T	Aviation (Techn. Aéronautique).
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
EPHROSSI	T	Génétique.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
WURMSER	T	Biologie physique chimique.	BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).	RUAT	T	Botanique (E.N.S.).
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
LUCAS	T	Recherches physiques.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ARNULF	T	Optique appliquée.	ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
MAX MORAND	T	Physique. Enseignement.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	CHADEFAUD	T	Botanique.
DANJON	T	Astronomie.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
PETIT	T	Biologie maritime.	SALEM	T	Mathématiques générales.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	FRANCON	T	Physique (S.P.C.N.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
THELLIER	T	Physique du Globe.	GODEMENT	T	Mathémat. (M.P.C.).
L'HÉNIOTIER	T	Biologie générale (Orsay).	PISOT	T	Calcul des Probabilités.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	E. ROCH	T	Géologie.
PONCIN	T	Mécanique générale.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
			TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.

PROFESSEURS (suite)

ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).	BRICARD	T	Météorologie.
RIZET	T	Génétique (Orsay).	M ^{me} ALBE-FESSARD		Psycho-physiologie.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	FRIEDEL		Physique des solides (Orsay).
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	M. JULIA		Chimie organ. structurale.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	LENDER		Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
SOUGHAY	T	Chimie (P.C.B.).	MAGAT		Physico-chim. des rayonnements.
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale.	M ^{me} QUINTIN	T	Électrochimie.
BRUSSET		Chimie minérale.	MONOD	T	Biochimie cellulaire.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).	BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.	DE POSSEL	T	Analyse numérique.
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	CHARLOT	T	Chimie analytique.
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.).	HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LEMÉE	T	Physiologie (B.M.P.V.) (Orsay).
LEDERER	T	Chimie biologique.	GUÉRIN	T	Chimie (Orsay).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).	M. CHATELET		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	JEAN		Physique (Orsay).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	MATTLER	T	Physique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	LOUIS MICHEL		Physique théorique (Orsay).
J. E. DUBOIS	T	Chimie (M.P.C.).	RUMPF		Chimie (P.C.B.).
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).	BERGERARD		Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
André MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).	BERTEIN		Électronique (Orsay).
QIMRR	T	Énergétique générale.	BOUSSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
ROUAULT	T	Physique.	M ^{me} COUTURE		Thermodynamique et Mécanique physique.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	ELLENBERGER		Géologie appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.	FRANC		Biologie animale (P.C.B.).
BRUSSEL	T	Physique atomique.	SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
BUSER		Biol. animale (P.C.B.).	STOLKOWSKI		Biologie animale (P.C.B.).
CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).	ACHER		Chimie biologique (Orsay).
CASTAING	T	Physique (Orsay).	BAUDOIN		Biologie.
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.	BEAUMONT		Biologie animale.
MOYSR	T	Physiol. vég. (Orsay).	BLAMONT		Géophysique ionosphère.
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).	BOURREAU		Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
PONSOMPE	T	Biol. animale (P.C.B.).	D. CURIE		Physique (M.G.P.).
PULLMAN		Chimie théorique.	DURAND-DEIGA		Géologie.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	FRÉON		Chimie organique (Orsay).
TONNELAT		Biologie physico-chimique.	HELLER		Physiologie végétale.
VILLE	T	Econométrie.	TORTRAT		Calcul des probabilités.
WILLEMART		Chimie (P. C. B.).	CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
DODÉ	T	Chimie (Orsay).	MAGNAN	T	Physique (P.C.B.).
FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).	DAUBEL		Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
GUINCHET	T	Biologie végétale (Orsay).	M ^{me} FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).			
M ^{me} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).			
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et Théorie des groupes.			
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).			
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).			
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).			
DENT	T	Mathématiques générales (Orsay).			
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.			
G. LUCAS	T	Géologie.			
ALLARD	T	Chimie physique.			

Secrétaire Général..... C. MONIER.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHARLES DUFRAISSE
Membre de l'Institut

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JEAN RIGAUDY

En témoignage de ma profonde gratitude

A MES PARENTS

Témoignage de ma très vive affection

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, sous la direction de M. le Professeur Charles Dufraisse, Membre de l'Institut, et de M. le Professeur Jean Rigaudy.

Il m'est extrêmement agréable d'avoir l'occasion d'exprimer à M. le Professeur Charles Dufraisse ma profonde gratitude. Après avoir bénéficié de son remarquable enseignement à l'École de Physique et de Chimie, je n'ai jamais cessé d'être l'objet de sa bienveillante attention. C'est grâce aux précieux conseils et à l'aide morale qu'il m'a toujours prodigués, spécialement au cours d'une période difficile, que j'ai pu mener à bien ce travail. Qu'il me permette de lui témoigner ici toute ma respectueuse affection.

Je tiens également à souligner la dette de reconnaissance que j'ai envers M. le Professeur Jean Rigaudy qui a particulièrement dirigé mes travaux. Il a été pour moi un guide éminent et il n'a jamais ménagé ni son temps ni sa peine pour me faire bénéficier de ses connaissances étendues dans le domaine de la recherche organique. Je ne saurais non plus oublier le réconfort moral qu'il m'a apporté en toutes circonstances. Je lui exprime toute mon affectueuse gratitude.

Je remercie également M. le Professeur A. Étienne pour les services qu'il m'a rendus et M. le Professeur A. Willemart pour l'intérêt qu'il a bien voulu prendre à mon travail.

Enfin je n'oublierai pas l'atmosphère de sympathie que j'ai rencontrée auprès de mes camarades de laboratoire et je remercie en particulier tous ceux d'entre eux qui m'ont aidé au cours de ce travail.

DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS MÉSODIHYDROANTHRACÉNIQUES PRIMAIRES ET SECONDAIRES (*)

Par PIERRE TARDIEU

INTRODUCTION

Le bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène (I) (*) est un hydrocarbure vraisemblablement très réactif et très instable ; il a donné lieu à de nombreuses spéculations théoriques mais les essais d'isolement tentés à plusieurs reprises par les chimistes sont jusqu'ici restés sans résultat.

Errede et Szwarc ⁽¹⁾ n'ont pas pu déceler la présence de l'anthraquinodiméthane (I) dans les produits de pyrolyse du diméthyl-9.10 anthracène bien qu'ils aient caractérisé le bis-méthylène-1.4 cyclohexadiène-2.5 (II) en soumettant le *p*-xylène à un traitement analogue. Plus anciennement, Guyot et Staehling ⁽²⁾ avaient déshydraté en milieu acide les diméthyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracènes *cis* (III) ou *trans* (IV) mais il n'avaient pas pu identifier les produits formés. Cet échec est probablement dû à la facilité avec laquelle les composés dihydro-9.10 anthracéniques se transposent en dérivés anthracéniques par suite de la mobilité particulière en méso des substituants tels que les OH, susceptibles de partir à l'état d'anions.

La déshydratation des bis-(hydroxyméthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracènes *cis* (V) ou *trans* (VI) devait normalement éviter cette migration des hydroxyles et offrait par suite une nouvelle voie d'accès vers

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 10 juin 1960 devant la Commission d'examen.

(*) Les tableaux de formules se trouvent à la fin de chaque chapitre.

(¹) L. A. ERREDE et M. SZWARC, *Quart. Rev.*, 1958, **12**, 301.

(²) A. GUYOT et Ch. STAHLING, *Bull. Soc. Chim.*, 1965, [3], **33**, 1144.

l'antraquinodiméthane (I). Ces dialcools V et VI, non encore décrits lorsque ce travail a été entrepris, ont été préparés par réduction des diesters méthyliques des diacides correspondants VII et VIII au moyen de l'hydrure de lithium-aluminium.

Les premiers essais de déshydratation ayant conduit à des mélanges complexes difficiles à résoudre, ce problème a été abordé par l'étude de l'alcool le plus simple de la série, le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (IX a).

L'action sur cet alcool IX a de déshydratants à caractère acide tels que le chlorure de zinc, le sulfate acide de potassium ou l'acide oxalique, s'accompagne de manière assez inattendue d'une modification du squelette carboné et aboutit presque exclusivement au dibenzo-2.3.6.7 cycloheptatriène (X a). Le départ d'eau s'accompagne donc d'une transposition du type Wagner-Meerwein et cette réaction constitue le deuxième exemple d'agrandissement de cycle observé dans la série du dihydroanthracène (voir (3)).

Au contraire, si l'on déshydrate le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (IX a) au moyen de réactifs basiques tels que les alcalis alcooliques, on observe une transformation quasi intégrale en méthyl-9 anthracène (XII a). Il est probable que ce dernier résulte d'une isomérisation du produit normal de déshydratation, le méthylène-9 dihydro-9.10 anthracène (XI a), qui n'est pas isolable dans ces conditions. Ce rétablissement de la structure anthracénique n'a pas pu être évité et n'est d'ailleurs pas inattendu étant donné ce que l'on sait sur les équilibres de tautomérisation dans les systèmes méthylacènes-méthylènedihydro-acènes (4).

Lorsque l'on substitue à l'alcool (IX a) son ester *p*-toluène sulfonique les processus restent les mêmes dans tous les cas et l'orientation des réactions précédentes n'est pas modifiée quelle que soit la nature du milieu.

J'ai ensuite étendu mes observations aux alcools secondaires (IX b) et (IX c), le remplacement d'un hydrogène par un reste méthyle et surtout phényle pouvant modifier de façon notable le cours des réactions. De fait, les deux types de déshydratation ne sont plus aussi tranchés que dans le cas de l'alcool primaire et l'on aboutit le plus souvent à des mélanges, principalement en ce qui concerne l'alcool portant un reste aromatique.

C'est ainsi que l'action des déshydratants à caractère acide ZnCl_2 , SO_4KH sur les alcools secondaires (IX b) et (IX c) provoque un agrandissement de cycle analogue à celui qui est observé avec l'alcool pri-

(3) J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2160; 1928, 58. Voir aussi J. RIGAUDY et L. NÉBÉLEC, *C. R.*, 1953, **237**, 1096 et *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 659.

(4) E. CLAR, *Ber.*, 1949, **82**, 508. Voir aussi E. CLAR et J. W. WRIGHT, *Nature*, 1949, **163**, 921.

maire et conduit aux dérivés du dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (x b) et (x c). Toutefois, si cette réaction demeure exclusive pour l'alcool à reste aliphatique (ix b), elle est concurrencée, dans le cas de l'alcool à reste aromatique (ix c), par la déshydratation normale qui aboutit au benzyl-9 anthracène (xii c) et par la formation de l'éther-oxyde correspondant à l'alcool de départ (ix c). Une explication basée sur l'effet de stabilisation dû au substituant phényle est proposée.

Cette différence de comportement entre l'alcool primaire et les alcools secondaires est encore plus marquée dans le cas des réactions effectuées en milieu alcalin. C'est ainsi que la déshydratation des alcools (ix b) et (ix c) par chauffage avec les bases n'est plus possible car elle se trouve supplantée par une scission en dihydro-9.10 anthracène et aldéhyde R — CHO

Sous l'influence des alcalis alcooliques, les esters méthanesulfoniques des alcools secondaires subissent bien la réaction normale d'élimination mais, là encore, les intermédiaires alcoylidènesmésodihydroanthracéniques (xi) sont instables et je n'ai pu isoler que leurs produits d'isomérisation, les alcoylanthracènes correspondants (xii). Toutefois, ce processus n'est généralement plus exclusif; c'est ainsi que l'utilisation d'une base telle que le *t*-butylate de potassium fait apparaître la réaction concurrente d'agrandissement de cycle et ceci dans une proportion beaucoup plus importante chez le dérivé portant un reste phényle que chez celui qui porte un reste méthyle. Une explication, basée sur des considérations d'encombrement stérique du réactif qui attaque, est proposée. Enfin, dans le cas du méthanesulfonate de l'alcool à reste aromatique, les processus précédents sont parfois largement concurrencés par la réaction de substitution qui aboutit à des éther-oxydes difficilement cristallisables.

Ces résultats étant acquis, j'ai alors réexaminé le problème de la déshydratation des dialcools primaires (v) et (vi), but initial de ce travail.

On pouvait se demander si l'action des déshydratants à caractère acide sur ces dialcools provoquerait une transposition avec agrandissement de cycle simple ou double; dans ce dernier cas, les dialcools (v) et (vi) permettraient alors d'aboutir par une voie nouvelle à la série du dibenzo-1.2-5.6 cyclooctatétrène (xiii).

N'ayant obtenu que des mélanges très résineux par action du chlorure de zinc sur les dialcools (v) et (vi), j'ai étudié le cas des réactions d'élimination en milieu acide effectuées sur leurs diesters méthanesulfoniques. Dans ces conditions, on observe bien la formation de plusieurs produits à cycle agrandi mais les composés à cycle central heptagonal (xiv) prédominent toujours très largement (Rdt 80-90 p. 100) par rapport à celui qui possède un cycle central octogonal (xiii) (Rdt 4 p. 100). La double élimination avec double transposition est

donc possible mais elle est beaucoup moins favorisée que la mono-réaction.

C'est également une monodéshydratation que l'on observe par action des réactifs alcalins sur les dialcools (v) et (vi). Toutefois, l'intermédiaire mésoalcoylidènedihydroanthracénique (xv) dont on peut supposer la formation, subit une migration transannulaire d'hydrogène et l'on n'isole que sa forme tautomère anthracénique (xvi). La vitesse de cette isomérisation est telle qu'elle l'emporte très largement sur celle de la déshydratation de la deuxième fonction alcool.

Cette voie ne permettant pas d'aboutir au produit de double déshydratation, le bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène **1**, j'ai alors soumis à l'action des alcalis, non plus les dialcools eux-mêmes, mais leurs diesters méthanesulfoniques.

Dans ces conditions on n'isole plus de produit correspondant à une mono-élimination : la réaction de double élimination devient prépondérante et aboutit au composé (**1**) ou plutôt à ses produits de polymérisation. En effet, comme on pouvait s'y attendre, ce composé **1** est très instable et présente une forte tendance à se polymériser, vraisemblablement par l'intermédiaire de sa forme limite diradicalique **1 b**. Tandis que c'est le polymère que l'on isole si l'on opère à chaud ou en milieu concentré, le monomère n'a pu être obtenu qu'en solution diluée et à basse température ; son existence a cependant été nettement établie par diverses réactions ainsi que par son spectre d'absorption dans l'ultraviolet.

Dans toutes les réactions effectuées en milieu alcalin sur les dialcools (v) et (vi) ou sur leurs diesters méthanesulfoniques, les deux isomères *cis* et *trans* réagissent de manière analogue ; cependant, les réactions sont plus rapides et plus complètes dans le cas de l'isomère *trans*. Une explication de cette variation de réactivité, basée sur des considérations d'ordre stérique, est proposée.

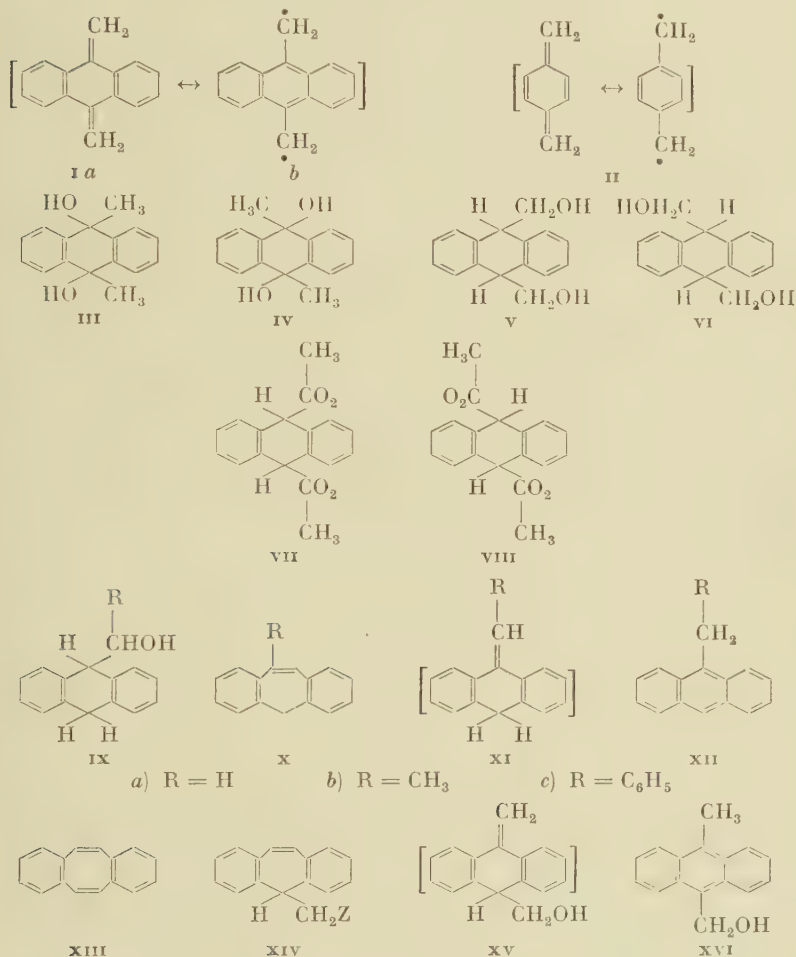
L'exposé de ce travail est divisé en trois chapitres :

Chapitre premier : Déshydratation du dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol.

Chapitre II : Déshydratation des dihydro-9.10 anthryl-9 carbinols secondaires.

Chapitre III : Déshydratation des bis-(hydroxyméthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracènes *cis* et *trans*.

FORMULES DE L'INTRODUCTION



CHAPITRE PREMIER

Déshydratation du dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol.

Peu de composés monoalcoylidènemésodihydroanthracéniques (II) (*) ont été décrits jusqu'à présent. Pratiquement, on ne connaît que des dérivés substitués : le composé diphenylé (II, R = C₆H₅) obtenu par

(*) La numérotation des formules recommence à chaque chapitre.

Julian et ses collaborateurs ⁽⁵⁾ et le composé diméthylé II, R = CH₃, récemment décrit par Rigaudy et Kha Vang Thang ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾. Ils ont été préparés par déshydratation en milieu acide des alcools mésodihydroanthracéniques tertiaires correspondants I, R = C₆H₅ ou CH₃. Dans certaines conditions, ces hydrocarbures II, R = C₆H₅ ou CH₃ s'isomérisent en dérivés aromatiques (III) ⁽⁷⁾.

En ce qui concerne le composé non substitué, l'équilibre de tautomérisie entre la forme méthylènedihydroacénique (VII) et la forme méthylacénique (X) semble totalement déplacé vers cette dernière. C'est du moins la conclusion que Clar ⁽⁴⁾ a tirée de l'examen du spectre d'absorption dans l'ultraviolet du méthyl-9 anthracène.

Me proposant d'entreprendre une étude générale de la déshydratation des alcools mésodihydroanthracéniques, j'ai commencé par examiner le comportement du plus simple d'entre eux, le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (V). Par perte d'eau, ce composé doit justement aboutir à (VII) et offre ainsi la possibilité de vérifier par une voie directe les conclusions de Clar. En fait, la déshydratation de cet alcool (V) suit deux voies nettement distinctes selon qu'elle est effectuée en milieu acide ou en milieu alcalin; son étude fera donc l'objet de deux paragraphes. Auparavant, certains points concernant le monoalcool primaire (V) et sa préparation seront précisés (*).

1) Le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (V).

Au moment où ce travail a été entrepris, le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (V) venait d'être décrit par Métayer ⁽⁹⁾ qui l'obtenait par hydrogénation catalytique de l'anthraldéhyde-9 (VI) en présence de nickel de Raney. J. Rigaudy et moi-même avons repris par ailleurs cette réaction qui s'est révélée être passablement complexe ⁽¹⁰⁾. En effet, il se forme toujours des mélanges par suite de l'attaque simultanée des mésosommets et des cycles latéraux du noyau anthracénique. Le produit brut est généralement très résineux, ce qui augmente la difficulté de résolution en ses divers constituants. Toutefois le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (V) a pu en être extrait à l'état pur mais l'opération est assez pénible et les rendements n'excèdent jamais 50 p. 100.

⁽⁵⁾ P. L. JULIAN, W. COLE et T. F. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2508. Voir aussi ⁽²⁰⁾.

⁽⁶⁾ J. RIGAUDY et KHA VANG THANG, *C. R.*, 1957, **245**, 86.

⁽⁷⁾ J. RIGAUDY et KHA VANG THANG, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1618.

^(*) L'essentiel des résultats a déjà été publié dans une note aux *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* ⁽⁸⁾.

⁽⁸⁾ J. RIGAUDY et P. TARDIEU, *C. R.*, 1955, **240**, 1347.

⁽⁹⁾ M. MÉTAYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 614.

⁽¹⁰⁾ J. RIGAUDY et P. TARDIEU, *C. R.*, 1956, **242**, 2730.

Étant donné ce résultat, une méthode plus pratique de préparation de l'alcool (v) a été recherchée dans une autre direction : la réduction par les hydrures métalliques de l'acide dihydro-9.10 anthracène carboxylique-9 ou de ses esters (iv). De fait, par action de l'hydruire de lithium-aluminium ou du borohydruire de lithium sur l'ester méthylique (iv, R = CH₃) on obtient l'alcool (v) avec un rendement sensiblement quantitatif. La réduction de l'acide libre (iv, R = H) par l'hydruire de lithium-aluminium est également possible mais elle est moins avantageuse que celle de son ester car le produit brut est légèrement résineux.

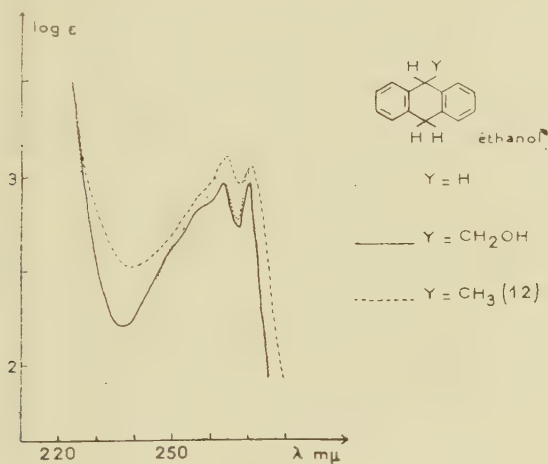


Fig. 1.

Le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (v) est dimorphe : en dehors de la variété stable, *b*, $F_{\text{inst.}} = 103^{\circ}\text{--}104^{\circ}$ déjà décrite par Métayer ($F = 100^{\circ}\text{--}101^{\circ}$) ⁽⁹⁾ il existe une forme instable, *a*, $F_{\text{inst.}} = 85^{\circ}\text{--}86^{\circ}$. La variété *a* est la seule qui ait été isolée au début mais depuis la contamination du laboratoire par des germes de la forme stable, *b*, elle a disparu des préparations ordinaires : elle ne s'obtient plus maintenant que par cristallisation dans des conditions « aseptiques », selon une technique décrite par Dufraisse et Gillet ⁽¹¹⁾.

La courbe d'absorption U. V. de l'alcool (v) (fig. 1) présente bien les bandes caractéristiques des dérivés du type dihydroanthracénique ; en particulier, elle est très voisine de celle du méthyl-9 dihydro-9.10 anthracène ⁽¹²⁾ (fig. 1).

Divers esters du dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (v) ont été préparés :

⁽¹¹⁾ Ch. DUFRAISSE et A. GILLET, *Ann. Chim.*, 1926, [10], **6**, 304.

⁽¹²⁾ D. D. PHILLIPS et J. CASON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2934.

l'acétate a été obtenu par action de l'acide acétique en présence d'acide sulfurique, le *p*-nitrobenzoate et le *p*-toluènesulfonate VIII, par action du chlorure d'acide correspondant en milieu pyridinique.

2) Déshydratation en milieu acide.

La déshydratation du dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol V a tout d'abord été effectuée en milieu acide, méthode la plus classique pour enlever les éléments de l'eau à un alcool. Bien que de telles conditions favorisent généralement les migrations des doubles liaisons, il faut remarquer que les alcoylidènemésodihydroanthracènes substitués déjà connus (II, R = C₆H₅ ou CH₃) ont été préparés en soumettant les alcools tertiaires correspondants (I) à l'action d'agents déshydratants acides⁽⁵⁾ (7). J. Rigaudy et Kha Vang Thang⁽⁷⁾, par exemple, emploient l'acide sulfurique en milieu acétique et n'observent pas, dans ces conditions, d'isomérisation de l'hydrocarbure mésométhylénique (II, R = CH₃). Ce réactif, cependant, s'est révélé inapte à déshydrater l'alcool primaire (V) : en effet, comme l'on pouvait s'y attendre, l'estérification, qui conduit à l'acétate correspondant, devient prépondérante et l'on n'isole pas d'hydrocarbure de déshydratation.

Au contraire, le chauffage de l'alcool (V) avec du chlorure de zinc, du sulfate acide de potassium ou de l'acide oxalique anhydres provoque bien une élimination d'eau mais celle-ci n'aboutit ni au méthylène-6 dihydro-9.10 anthracène (VII), ni à son produit d'isomérisation X. La déshydratation s'accompagne d'une transposition avec agrandissement de cycle et c'est du benzo-2,3-6,7 cycloheptatriène IX que l'on obtient principalement (Rdt 84 p. 100 avec ZnCl₂). Étant donné qu'il est nécessaire d'opérer à des températures relativement élevées (150°-200°), il se produit une décomposition pyrolytique accessoire de l'alcool et l'hydrocarbure (IX) est toujours souillé de traces d'anthracène (1 à 3 p. 100) et de résines. La chromatographie sur alumine permet de les séparer et d'obtenir le dibenzocycloheptatriène (IX) à l'état pur.

Ce dernier avait été récemment décrit par plusieurs auteurs^{13, 14, 15} qui l'obtenaient par des voies différentes. Outre son analyse et son point de fusion, il a été caractérisé par son spectre d'absorption dans l'ultraviolet qui est sensiblement identique à celui qui a été publié par Campbell et ses collaborateurs⁽¹⁵⁾. Cependant, le caractère inattendu de la formation de cet hydrocarbure m'incitant à ne négliger aucune preuve supplémentaire de sa structure, je l'ai transformé en benzo-2,3-

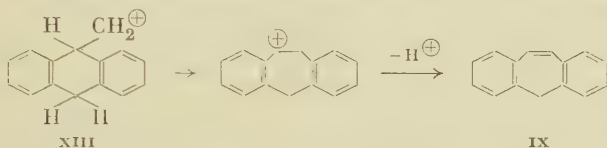
⁽¹³⁾ W. TREIBS et H. J. KLINKHAMMER, *Ber.*, 1951, **84**, 671.

⁽¹⁴⁾ J. COLONGE et J. SIBEUD, *C. R.*, 1952, **234**, 530 et *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 767.

⁽¹⁵⁾ T. W. CAMPBELL, R. GINSIG et H. SCHMID, *Helv. Chim. Act.*, 1953, **36**, 1489.

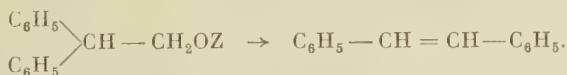
6.7 cycloheptadiène (xii), par hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney ⁽¹⁴⁾. Ce composé (xii) a lui-même été identifié, par l'épreuve du point de fusion en mélange, à un échantillon authentique préparé par réduction de la dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénone-1 (xi) au moyen du sodium dans l'alcool ⁽¹⁶⁾.

Étant donné la nature des réactifs utilisés, il est probable que la déshydratation de l'alcool (v) se produit par l'intermédiaire d'une espèce du type ion carbénium (xiii) qui subit une transposition de Wagner-Meerwein aboutissant à l'agrandissement du cycle médian. Si



l'on admet ce mécanisme, toute réaction susceptible de passer par l'intermédiaire de cet ion (xiii) doit pouvoir conduire, au moins partiellement, au produit transposé (ix). J'en ai eu la confirmation en traitant le *p*-toluènesulfonate de dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (viii) au reflux de l'acide acétique. Dans ces conditions, c'est bien la réaction d'élimination avec transposition qui se produit et l'on n'isole que du dibenzo-cycloheptatriène (ix). La formation d'acétate de l'alcool (v), résultant de la réaction concurrente de transestérification à laquelle on aurait également pu s'attendre, n'a pas été mise en évidence.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui ont été obtenus en traitant le β - β -diphényléthanol par l'anhydride phosphorique ⁽¹⁷⁾ ou son *p*-toluènesulfonate par l'acide acétique au reflux ⁽¹⁸⁾ : dans les deux cas, l'élimination s'accompagne de la migration d'un groupe phényle et aboutit au trans-stilbène.



De même, la déshydratation du fluorényl-9 carbinol par l'anhydride phosphorique s'accompagne d'un agrandissement de cycle et conduit au phénanthrène ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾. Cependant, la possibilité d'une telle extension de cycle chez un dérivé mésodihydroanthracénique n'avait précédemment été signalée qu'une seule fois, par Cook ⁽³⁾, qui obtenait la phényl-5 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénedione-1.4 en traitant par l'oxyde d'argent le dibromure de benzyldène-anthrone.

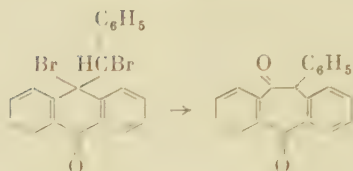
⁽¹⁶⁾ W. TREIBS et H. J. KLINKHAMMER, *Ber.*, 1950, **83**, 367.

⁽¹⁷⁾ M^{me} P. RAMIRT et M^{lle} P. AMAGAT, *Ann. Chim.*, 1927, [10], **8**, 263.

⁽¹⁸⁾ S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, K. C. SCHREIBER et J. CORSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1113.

⁽¹⁹⁾ W. G. BROWN et B. BLUESTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 3256.

⁽²⁰⁾ E. C. HORNING, *Chem. Rev.*, 1943, **33**, 89.



3) Déshydratation en milieu alcalin.

J'ai ensuite examiné le comportement de l'alcool (v) vis-à-vis des réactifs alcalins. Un tel milieu, moins favorable que les acides aux réactions qui s'effectuent par l'intermédiaire d'un ion carbénium, devait normalement éviter ou tout au moins limiter la transposition avec agrandissement de cycle précédemment observée. Une raison supplémentaire de choisir des réactifs à caractère basique résidait dans l'observation de Sabetay ⁽²¹⁾ selon laquelle les β -aryléthanol se déshydratent particulièrement bien par distillation sur de la potasse. Or l'alcool (v) peut être regardé comme un β - β -diphényléthanol dont les deux noyaux aromatiques sont liés par une cyclisation supplémentaire.

De fait, le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (v) perd facilement les éléments de l'eau par reflux dans la potasse iso-amylque. Il est probable que cette déshydratation aboutit tout d'abord au méthylène-9 dihydro-9.10 anthracène (vii) mais celui-ci doit s'isomériser dans les conditions de l'expérience et c'est finalement le méthyl-9 anthracène (x) que l'on isole avec un rendement presque quantitatif (98 p. 100); il n'est souillé que de faibles quantités d'anthraquinone. Si l'on effectue la réaction à température moins élevée, en utilisant par exemple la potasse méthylique au reflux, en vue d'éviter cette isomérisation, l'alcool de départ (v) reste inchangé.

Des conditions opératoires plus douces ont alors été recherchées en faisant agir les réactifs alcalins non plus sur l'alcool (v) lui-même mais sur son ester *p*-toluènesulfonique (viii). Là encore, quel que soit le réactif utilisé (potasse méthylique ou iso-amylque, éthylate de sodium, *t*-butylate de potassium) c'est le méthyl-9 anthracène (x) qui se forme quantitativement.

L'élimination du type bimoléculaire aboutissant à l'hydrocarbure (vii) à laquelle on peut s'attendre dans ces conditions, se trouve donc accompagnée d'une migration de l'un des hydrogènes portés par le sommet méso opposé. Ce rétablissement de la structure anthracénique, qui n'a pas pu être évité, apporte bien une nouvelle confirmation de l'instabilité de l'intermédiaire mésométhylénique (vii).

⁽²¹⁾ S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, [4], **47**, 614.

Partie expérimentale.

1) Le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (v).

Préparation par emploi de LiAlH_4 . — On peut utiliser indifféremment soit une solution d'hydruure de lithium-aluminium dans l'éther anhydre, titrée par l'iode selon Felkin ⁽²²⁾, soit une suspension du produit commercial dans ce même solvant.

On peut réduire soit l'acide dihydro-9.10 anthracènegarboxylique-9 (iv, R = H) (voir ci-dessous), soit son ester méthylique (iv, R = CH_3) ; toutefois le produit brut est légèrement plus résineux lorsque l'on part de l'acide libre. Les modes opératoires sont semblables dans tous les cas.

A une solution de 0.1 g d'ester méthylique (iv, R = CH_3) dans 10 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 2.5 cm³ d'une solution moléculaire de LiAlH_4 dans l'éther (environ 10 fois la quantité théorique). Après 6 heures d'abandon, on détruit prudemment l'excès de réactif au moyen d'éther humide puis d'eau et on extrait à l'éther. On sèche sur SO_4Na_2 , chasse le solvant et obtient 0.088 g (Rdt 100 p. 100) d'alcool (v), que l'on recristallise dans le cyclohexane. Cristaux incolores existant sous deux variétés : a, $F_{\text{inst.}} = 85^\circ\text{-}86^\circ$ et b, $F_{\text{inst.}} = 103^\circ\text{-}104^\circ$ [$F = 100^\circ\text{-}101^\circ$ d'après ⁽⁹⁾].

Anal. : $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$: Calc. p. 100 : C, 85,68 ; H, 6,71 ; $\text{H}_{\text{mob.}}$ 0,48. — Tr. : forme a : C, 85,75 ; H, 6,81 ; $\text{H}_{\text{mob.}}$ 0,53 ; forme b : C, 85,56 ; H, 6,87 ; $\text{H}_{\text{mob.}}$ 0,49.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 1), $\lambda_{\text{max.}}$ m μ (log ϵ) : 263 (2,96) ; 270 (2,95).

Préparation par emploi de LiBH_4 . — On effectue la réduction de l'ester (iv, R = CH_3) au sein du tétrahydrofuranne en utilisant indifféremment soit une solution de borohydruure de lithium dans ce solvant, préparé par double décomposition entre le borohydruure de potassium et le chlorure de lithium ⁽²⁴⁾, soit directement le mélange de ces deux derniers réactifs ⁽²⁵⁾.

Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique, on place 5 g d'ester (iv, R = CH_3) et 50 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre récemment redistillé sur sodium. Après dissolution on introduit 5 g de borohydruure de potassium (environ 9 fois la quantité théorique) puis 5,5 g de chlorure de lithium pulvérisé et fraîchement séché à l'étuve à 125°. On agite pendant 8 heures à température ambiante, laisse reposer une nuit et verse dans 250 cm³ d'eau : on observe alors un faible dégagement

⁽²²⁾ H. FELKIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 347.

⁽²³⁾ J. MATHIEU, *Ann. Chim.*, 1945, 20, 215.

⁽²⁴⁾ R. PAUL et N. JOSEPH, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 758.

⁽²⁵⁾ R. PAUL et N. JOSEPH, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 550.

gazeux. Après avoir extrait à l'éther et chassé le solvant, on obtient 4,4 g (Rdt 100 p. 100) d'alcool *v* que l'on recristallise dans le cyclohexane comme ci-dessus.

Formes allotropiques de l'alcool *v*. — Le passage de la forme instable, *a*, $F_{\text{inst.}} = 85^{\circ}\text{--}86^{\circ}$ à la forme stable, *b*, $F_{\text{inst.}} = 103^{\circ}\text{--}104^{\circ}$, se réalise sans difficulté par simple ensemencement avec des germes de la variété *b*, d'une solution saturée chaude de la variété *a* dans le cyclohexane. Si l'on ne prend pas de précautions, cet ensemencement est même spontané si des cristaux *b* ont déjà été manipulés dans le laboratoire.

Pour réaliser la transformation inverse (*b* $\rightarrow$ *a*) il faut utiliser la technique de recristallisation « aseptique »¹¹. On porte au reflux une solution de cristaux *b* dans le cyclohexane en bouchant l'extrémité du tube par un tampon de coton hydrophile. On maintient le reflux jusqu'à ce que les vapeurs de solvant traversent abondamment le coton, dissolvant ainsi tous les germes. Par refroidissement lent et en prenant soin de ne pas soulever le coton, il se dépose généralement des cristaux incolores de la variété instable *a*. Après quelques jours de conservation en flacon, ces cristaux s'effleurissent et se transforment en variété stable *b* si des germes de cette dernière sont présents dans l'atmosphère du laboratoire. Un examen microscopique rapide ne révèle pas de différence d'aspect notable entre ces deux formes.

Remarques sur la préparation de l'acide dihydro-9.10 anthracène-carboxylique-9 (iv, R = H). — Cet acide est obtenu en mélange avec les mésodiacides *cis* et *trans* par action de l'anhydride carbonique sur le produit d'addition du sodium à l'anthracène²³. Se basant sur le fait que le monoacide est plus faible que l'un ou l'autre des deux diacides, Mathieu²³ a proposé une méthode de séparation qui consiste à laver rapidement le mélange avec une solution de bicarbonate de sodium : le monoacide se retrouve principalement dans la partie indissoute. Il m'a paru plus avantageux d'effectuer cette séparation par précipitation en milieu de *pH* tamponné, une étude potentiométrique ayant révélé une différence suffisante entre les *pH* de précipitation commençante du monoacide (environ 6,4) et du mélange des deux diacides (environ 4,8). Le tampon acétique s'est montré satisfaisant et permet d'extraire quantitativement le monoacide selon la technique suivante.

On dissout le mélange des trois acides dans la quantité juste suffisante de sonde normale. Par addition d'un excès de tampon acétique (préparé en mélangeant des volumes égaux de solutions 2 M d'acide acétique et d'acétate de sodium), seul le monoacide précipite. Après séparation, les diacides sont récupérés en ajoutant de l'acide chlorhydrique au filtrat.

Acétate de l'alcool *v*. — A une solution à température ambiante de 0,4 g d'alcool *v* dans 10 cm³ d'acide acétique pur, on ajoute goutte

à goutte en remuant 0,5 g d'acide sulfurique concentré (environ 0,27 cm³). Après 40 heures d'abandon, on verse dans l'eau et extrait à l'éther le précipité ainsi formé. On neutralise par CO₃NaH solide, sèche sur SO₄Na₂ et chasse le solvant. On obtient 0,46 g (Rdt 90 p. 100) d'acétate de l'alcool (v) que l'on recristallise dans 3 cm³ de méthanol très légèrement aqueux (5 à 10 p. 100 d'eau). Après essorage, les cristaux sont lavés au méthanol à 75 p. 100 : paillettes incolores, $F_{\text{inst.}} = 61^{\circ}\text{--}62^{\circ}$.

Anal. : C₁₇H₁₆O₂ : Calc. p. 100 : C, 80,92; H, 6,39. — *Tr.* : C, 80,75; H, 6,42.

Spectre U. V. (éthanol), λ_{max} , m μ (log ϵ) : 263 (2,93) ; 270 (2,92).

p-nitrobenzoate de l'alcool (v). — A une solution de 0,2 g d'alcool (v) dans 0,5 cm³ de pyridine, on ajoute une solution de 0,18 g de chlorure de *p*-nitrobenzoyle dans 1 cm³ de benzène anhydre. Il se forme un précipité incolore. On porte 5 minutes au reflux, verse dans l'eau et extrait à l'éther. Après lavage avec ClH dilué puis NaOH N/2, on sèche sur SO₄Na₂, chasse le solvant et obtient 0,32 g (Rdt 94 p. 100) de *p*-nitrobenzoate de l'alcool (v), que l'on recristallise dans l'éthanol : fins bâtonnets incolores, $F_{\text{inst.}} = 153^{\circ}\text{--}154^{\circ}$.

Anal. : C₂₂H₁₇O₄N : Calc. p. 100 : C, 73,53 ; H, 4,77 ; N, 3,90. — *Tr.* : C, 73,43 ; H, 4,65 ; N, 3,97.

p-toluènesulfonate (viii). — Dans 5 cm³ de pyridine anhydre, on dissout d'abord 1 g d'alcool (v) puis 0,91 g de chlorure de *p*-toluènesulfonyle. On observe une lente formation de cristaux incolores. Après 40 minutes d'abandon à température ambiante, on verse sur de la glace pilée, extrait au benzène, lave avec ClH dilué pour éliminer la pyridine, sèche sur SO₄Na₂ et chasse le solvant. On obtient 1,57 g (Rdt 91 p. 100) de *p*-toluènesulfonate (viii) que l'on recristallise dans l'éthanol : cristaux incolores, $F_{\text{inst.}} = 133^{\circ}\text{--}134^{\circ}$.

Anal. : C₂₂H₂₀O₃S : Calc. p. 100 : C, 72,50 ; H, 5,53 ; S, 8,80. — *Tr.* : C, 72,53 ; H, 5,52 ; S, 8,83.

2) Déshydratation en milieu acide.

Action de ZnCl₂, SO₄KH, (CO₂H)₂ sur l'alcool (v). — La technique est la même quel que soit le réactif utilisé. Cependant l'acide oxalique anhydre nécessite un chauffage à température plus élevée (200° au lieu de 150° avec ZnCl₂) pour provoquer la déshydratation de l'alcool (v). De ce fait, le rendement en dibenzocycloheptatriène (ix) est notablement abaissé par suite de la formation en quantité importante de produits résineux incristallisables.

Dans un tube à essais en verre Pyrex, on introduit un mélange de 0,35 g d'alcool (v) avec environ 5 fois son volume de chlorure de zinc fraîchement fondu et pulvérisé. On plonge le tube dans un bain d'huile à 150° ; l'alcool fond et forme avec ZnCl₂ une pâte que l'on remue de temps en

temps avec un agitateur. Après deux heures de chauffage, on laisse refroidir, reprend à l'eau, extrait à l'éther, ajoute CHH dilué pour dissoudre l'hydroxyde de zinc, lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,32 g de produit brut légèrement résineux que l'on soumet à la chromatographie sur alumine séchée 1 heure à 110°. Par élution à l'éther de pétrole 30°-60° on isole 0,27 g Rdt 84 p. 100 de dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène (IX). L'élution au cyclohexane à 25 p. 100 de benzène fournit 7 mg (2 p. 100) d'anthracène, caractérisé par l'épreuve du mélange. Les autres fractions ne donnent que des huiles jaunes incristallisables.

Le dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène brut ainsi obtenu est recristallisé dans le méthanol; cristaux incolores, $F_{\text{inst.}} = 131^{\circ}\text{--}132^{\circ}$ [$F = 131^{\circ}$ d'après (13); $F = 129^{\circ}$ d'après (14)].

Anal. : $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$: Calc. p. 100 : C, 93,71 ; H, 6,29. — Tr. : C, 93,45 ; H, 6,31.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 2, chap. II) : $\lambda_{\text{max.}}$ $m\mu$ (log ϵ) : 285 (4,14) ; d'après (15) : 285 (4,16) ; $\lambda_{\text{min.}}$ $m\mu$ (log ϵ) : 245 (3,49) ; d'après (15) : 245 (3,47).

Action de l'acide acétique sur le *p*-toluènesulfonate VIII. — On porte au reflux pendant 6 h 30 m une solution de 0,075 g de *p*-toluènesulfonate VIII dans 5 cm³ d'acide acétique cristallisable. On reprend à l'eau, extrait à l'éther, neutralise l'acide par CO_3HNa , sèche et chasse le solvant. On obtient 0,04 g de dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène brut légèrement résineux que l'on purifie par recristallisation dans le méthanol : $F_{\text{inst.}} = 131^{\circ}\text{--}132^{\circ}$.

3) Déshydratation en milieu alcalin.

Action de la potasse sur l'alcool V. — L'alcool (V) se déshydrate en donnant du méthyl-0 anthracène (X) soit par chauffage à 120° pendant 10 minutes avec 2 à 3 fois son volume de potasse solide pulvérisée, soit par reflux dans la potasse iso-amylrique M. Cette dernière méthode donne un produit plus pur et le rendement est meilleur.

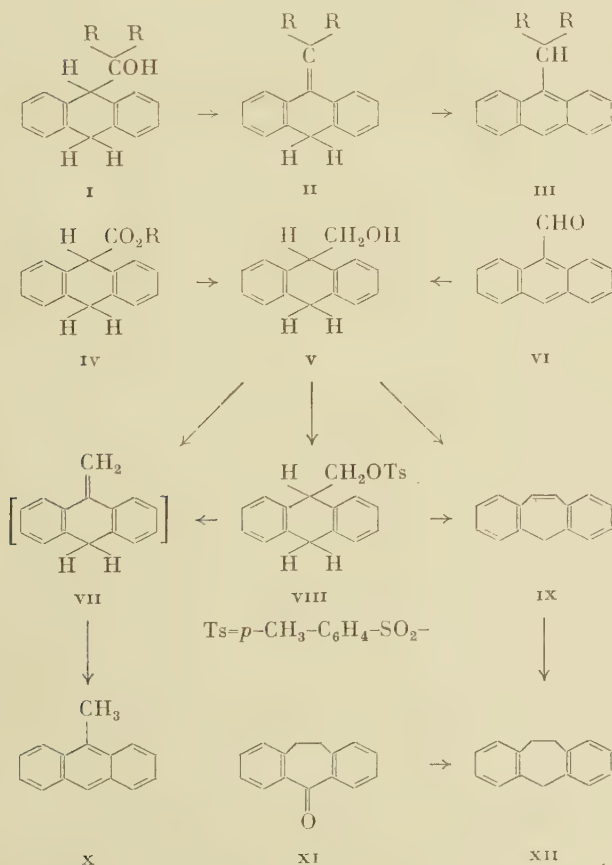
On dissout 0,2 g d'alcool (V) dans 3 cm³ de potasse iso-amylrique M puis porte au reflux pendant 20 minutes. Après refroidissement, on reprend à l'eau, extrait à l'éther, lave avec CHH dilué, sèche et chasse le solvant. Les cristaux jaunes ainsi obtenus sont soumis à la chromatographie sur alumine séchée 1 heure à 150°. Par élution au mélange cyclohexane-benzène à 50 p. 100, on obtient 0,18 g (Rdt 98 p. 100) de méthyl-0 anthracène (X) que l'on recristallise dans le méthanol : cristaux jaunes, $F_{\text{inst.}} = 79^{\circ}\text{--}80^{\circ}$ ne dépressionnant pas en mélange avec un échantillon authentique. La fraction éluant à l'éther contient 3,5 mg (Rdt 1,8 p. 100) d'anthraquinone coloration caractéristique de la cuve).

Action des réactifs alcalins sur le *p*-toluènesulfonate (VIII). — Plusieurs réactifs ont été utilisés, leurs concentrations étant toujours

sensiblement moléculaires : potasse méthyllique ou iso-amyllique, éthylate de sodium dans l'alcool éthylique, *t*-butylate de potassium dans l'alcool *t*-butyllique ou le benzène. Dans tous les cas les modes opératoires et les résultats sont identiques.

Dans 5 cm³ de réactif alcalin préalablement portés au reflux, on ajoute 0,1 g de *p*-toluènesulfonate (VIII). Il se dissout en quelques secondes et la solution prend une teinte jaune. On maintient le reflux pendant 5 à 20 minutes, laisse refroidir, reprend à l'éther, lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,053 g (Rdt 100 p. 100) de méthyl-9 anthracène (x) que l'on purifie par recristallisation dans le méthanol ou par chromatographie sur alumine : $F_{inst.} = 79^{\circ}-80^{\circ}$.

FORMULES DU CHAPITRE PREMIER



CHAPITRE II

Déshydratation des dihydro-9.10 anthryl-9 carbinols secondaires.

Les résultats obtenus au cours de la déshydratation de l'alcool mésodihydroanthracénique primaire **II a**, qui ont fait l'objet du chapitre précédent, incitaient à examiner le comportement dans les mêmes conditions des alcools secondaires correspondants **II**. R = alcoyle ou aryle). On pouvait se demander en particulier si le réarrangement avec extension de cycle, observé lors du traitement de l'alcool primaire par des agents déshydratants à caractère acide, se généraliserait au cas des alcools secondaires. Il y avait également intérêt à étudier l'action des réactifs alcalins sur ces derniers. En effet, le remplacement d'un hydrogène par un reste hydrocarboné pouvait avoir une influence stabilisante sur le produit primaire de la déshydratation normale, l'alcoylidènemésodihydroanthracène **IV**, dont l'isomérisation en dérivé anthracénique (**VII**) n'avait pas pu être évitée dans le cas de l'alcool primaire.

Deux exemples ont été choisis, l'alcool portant un reste méthyle **II b** et celui qui porte un reste phényle **II c**. L'exposé des résultats de leurs déshydratations fera l'objet de ce chapitre. Auparavant quelques détails concernant la préparation de ces alcools seront précisés (*).

1) Les dihydro-9.10 anthryl-9 carbinols secondaires **II b** et **II c**.

Les alcools secondaires (**II b**) et (**II c**), déjà décrits ⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾, ont été préparés par réduction des cétones correspondantes **I b** et **I c**, elles-mêmes obtenues par condensation selon Friedel et Crafts du chlorure d'acétyle ou du chlorure de benzoyle sur le dihydro-9.10 anthracène. Tandis que le cas du benzoyle ne présentait pas de difficulté, la préparation de l'acétyl-9 dihydro-9.10 anthracène **I b** était plus délicate car cette cétone, décrite comme une huile ⁽²⁷⁾ ⁽²⁹⁾, est instable et elle se décompose très facilement en anthracène. May et Mosettig ⁽²⁷⁾ essayaient de la purifier en passant par l'intermédiaire de sa semi-carbazone avant de la réduire en alcool (**II b**) par l'iso-propylate d'aluminium. Toutefois, cette purification s'est révélée aléatoire, du fait des conditions assez rudes nécessaires pour hydrolyser la semi-carbazone.

⁽²⁶⁾ J. RIGAUDY et P. TARDIEU, *C. R.*, 1957, **244**, 2939.

(*) L'essentiel des résultats a déjà été publié dans une note aux *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* ⁽²⁶⁾.

⁽²⁷⁾ E. L. MAY et E. MOSETTIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 688.

⁽²⁸⁾ A. HOREAU et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, 71.

⁽²⁹⁾ C. D. NENITZESCU, I. GAVAT et D. COLORA, *Ber.*, 1939, **72**, 819.

J'ai donc réduit directement par l'hydrure de lithium-aluminium le produit brut de la réaction de Friedel et Crafts ; l'alcool (II *b*) a ainsi été obtenu facilement avec des rendements comparables à ceux des auteurs précédents.

Plusieurs dérivés nouveaux des alcools (II *b*) et (II *c*) ont été préparés : les acétates et les méthanesulfonates (V *b*) et (V *c*). Il est à noter que le chlorure de *p*-toluènesulfonyl est resté sans action sur les alcools secondaires en solution dans la pyridine alors que le chlorure de méthane-sulfonyl conduit quantitativement aux esters correspondants (V *b*) et (V *c*). Cette différence de réactivité est peut-être due à des raisons d'encombrement stérique.

2) Déshydratation en milieu acide.

Le comportement des alcools secondaires (II *b*) et (II *c*) vis-à-vis des agents déshydratants à caractère acide, tels que le chlorure de zinc ou le sulfate acide de potassium, s'apparente à celui de l'alcool primaire (II *a*), c'est-à-dire que l'élimination d'eau s'accompagne d'une transposition avec agrandissement de cycle. Toutefois, une différence très marquée apparaît entre les alcools secondaires selon qu'ils portent un reste méthyle ou un reste phényle.

Le remplacement d'un hydrogène de l'alcool primaire (II *a*) par un méthyle n'apporte pas de changement notable au processus de la réaction. C'est ainsi que par action du chlorure de zinc sur l'alcool (II *b*) on obtient le méthyl-4 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VI *b*) avec un rendement sensiblement quantitatif. Seules quelques traces d'anthracène (1 à 2 p. 100) souillent le produit et se séparent facilement par chromatographie.

Au contraire, l'introduction d'un reste phényle modifie notablement l'orientation de la réaction. Le réarrangement avec extension de cycle n'est plus exclusif et il se trouve concurrencé par des processus tels que la déshydratation normale et l'éthérification. Après chauffage de l'alcool (II *c*), avec du chlorure de zinc ou du sulfate acide de potassium, on isole bien l'hydrocarbure résultant de la transposition, le phényl-4 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VI *c*) mais le rendement n'est plus que de 40 à 55 p. 100. On sépare en outre, par chromatographie, du benzyl-9 anthracène (VII *c*) (Rdt 15 à 30 p. 100) et un produit nouveau qui a été caractérisé comme étant l'éther-oxyde (III *c*) de l'alcool de départ (Rdt 13 à 18 p. 100).

L'apparition de ces deux derniers produits peut être attribuée à deux effets de stabilisation différents dus au groupement phényle, si l'on admet la formation transitoire, sous l'influence des déshydratants acides, d'un ion carbénium du type (x). La présence de ce substituant provoque vraisemblablement, par suite d'un supplément d'énergie de résonance, un accroissement de stabilité de cet ion qui a pour consé-

quence de favoriser la formation de l'éther-oxyde (iii c). Ce dernier peut en effet être regardé comme un éther benzylique et ceux-ci sont connus pour se former facilement par des mécanismes faisant intervenir de telles espèces transitoires.

D'autre part, toujours pour la même raison, la stabilité de l'intermédiaire alcoylidènemésodihydroanthracénique (iv) doit augmenter lorsqu'on passe de a) $R = H$ à b) $R = CH_3$ et c) $R = C_6H_5$; ceci permet de justifier, dans ce dernier cas, l'évolution de l'ion carbénium x c vers cet intermédiaire mésométhylénique (iv c), par simple perte d'un H^+ , concurremment à sa transposition en produit à cycle agrandi (vi c). Cependant, malgré la présence du phényle, cet hydrocarbure (iv c) s'est révélé encore trop instable pour pouvoir être isolé dans les conditions de la réaction et l'on n'obtient que son produit d'isomérisation à structure aromatique, le benzyl-o anthracène (vii c).

La différence de comportement entre les alcools secondaires à reste méthyle ou phényle se retrouve au cours de la décomposition en milieu acide de leurs esters méthanesulfoniques (v b) et (v c).

Par action de l'acide acétique au reflux sur l'ester (x b), c'est principalement l'élimination avec agrandissement de cycle qui se produit et l'on isole le méthyldibenzoeycloheptatriène (vi b) avec un rendement de 83 p. 100. Cependant, cette réaction n'est plus exclusive comme avec l'ester de l'alcool primaire et l'on obtient également une faible quantité (Rdt 13 p. 100) d'un composé non cristallisé qui est très probablement l'acétate de l'alcool correspondant (iii b). Si l'on traite dans les mêmes conditions l'ester méthanesulfonique (v c) qui porte un reste phényle, on n'isole plus de produit de transposition; c'est la réaction concurrente de transestérification, aboutissant à l'acétate de l'alcool (iii c), qui devient prépondérante.

Identification des produits obtenus. — Le phényl-4 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène (vi c) avait déjà été préparé par Colonge et ses collaborateurs⁽³⁰⁾ en aromatisant le composé hexahydrogéné correspondant par action du soufre à chaud. Ces auteurs avaient également tenté la préparation de l'analogue méthylé (vi b) par la même méthode, mais celle-ci avait conduit à un liquide non défini⁽³⁰⁾. En vue de l'identification à des échantillons authentiques des hydrocarbures dérivés du dibenzoeycloheptatriène obtenus au cours du présent travail, il a donc été trouvé préférable de recourir à une méthode de synthèse qui devait aboutir à des produits plus faciles à purifier: l'action des organométalliques sur la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4 (xi), suivie de la déshydratation des alcools intermédiaires (ix b et ix c). Effectivement, le dérivé méthylé (vi b) a pu ainsi être isolé sous forme de cristaux incolores; quant au dérivé phénylé, son point de fusion s'est trouvé

(30) J. COLONGE, J. SIBEUD et P. BOISDÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 767.

sensiblement relevé. Il est à noter que les alcools intermédiaires (ix *b*) et (ix *c*) n'ont pas pu être obtenus à l'état cristallisé et que par suite de l'énolisation de la cétone (xi) sous l'influence des organo-métalliques, on récupère toujours un certain pourcentage de produit de départ.

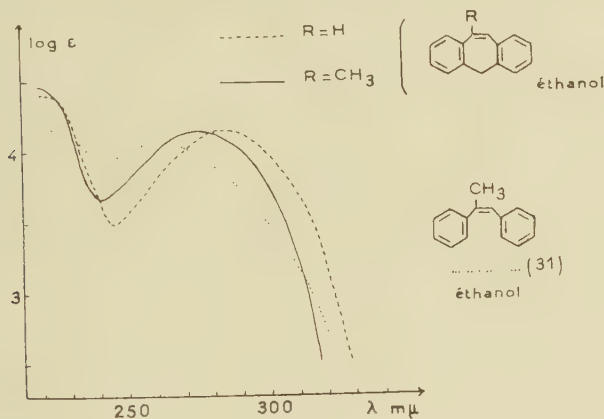


Fig. 2.

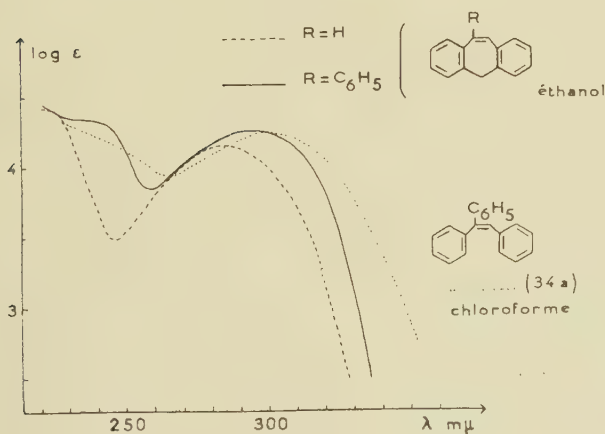


Fig. 3.

Les structures du méthyl-4 dibenzo-2.3.6.7 cycloheptatriène (vi *b*) et de son analogue phényle (vi *c*) ont été également confirmées par leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet (fig. 2 et 3) qui sont semblables à celui de l'hydrocarbure non substitué (vi *a*). Ces spectres s'apparentent également à ceux du *cis*- α -méthylstilbène ⁽³¹⁾ et du

triphenyléthylène (³⁴ a). Le léger effet hypsochrome observé lorsque l'on passe du dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (vi a) au dérivé méthylé (vi b), alors que l'on aurait pu s'attendre à l'inverse, est probablement dû à une certaine pression stérique du groupement méthyle sur le phényle voisin; cette pression se traduirait par une déformation supplémentaire de la molécule de dibenzocycloheptatriène et viendrait par suite diminuer la résonance entre les deux phényles. Un tel effet hypsochrome par empêchement stérique de résonance lors de l'introduction d'un ou de plusieurs méthyles dans une molécule a déjà été

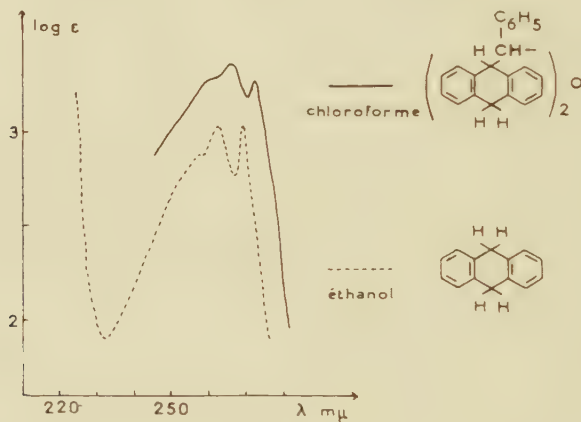


Fig. 4.

signalé un certain nombre de fois, en particulier dans la série du stilbène (³¹) (³²) (³³).

En ce qui concerne l'éther-oxyde (iii c), la cryométrie dans le camphre selon la méthode de Rast confirme sans ambiguïté, malgré la faible précision de ce procédé, que le produit obtenu a bien une masse moléculaire voisine du double de celle de l'alcool de départ. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet (fig. 4) est également en accord avec la structure (iii c) et la présence de deux groupements dihydroanthracéniques dans la molécule de cet éther justifie l'augmentation de l'absorption moléculaire observée par rapport au dihydro-9.10 anthracène.

(³¹) D. J. GRAM et F. A. ABD ELHAFEZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5828.

(³²) A. E. GILLAM et E. S. STERN, *An introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry*. Edward Arnold, London, 1955, 242.

(³³) R. N. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1818.

(³⁴) R. A. FRIEDEL et M. ORCHIN, *U. V. spectra of aromatic compounds*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1951, a) n° 156, b) n° 390.

3) Coupure des alcools secondaires en milieu alcalin.

Tandis que sous l'action de la potasse iso-amylque au reflux l'alcool primaire (II a) perd les éléments de l'eau et aboutit au méthyl-9 anthracène (VII a) (chap. I^{er}), les alcools secondaires (II b) et (II c) subissent, dans ces conditions, une scission qui conduit au dihydro-9.10 anthracène et à l'aldéhyde $R - CHO$. Le dihydroanthracène ainsi formé est isolé avec de bons rendements (85 à 98 p. 100) mais l'aldéhyde est plus difficile à caractériser à cause des réactions secondaires inévitables dans un milieu si fortement alcalin. Toutefois, lorsque le substituant est un phényle, la présence d'acide benzoïque, résultant de l'oxydation du benzaldéhyde, a pu être mise en évidence dans le mélange réactionnel.

Étant donné le caractère à peu près quantitatif de cette coupure, la déshydratation des alcools (II b) et (II c) par cette méthode n'est pratiquement plus possible. Tout au plus, des traces de benzyl-9 anthracène (Rdt inférieur à 1 p. 100) ont-elles été décelées après traitement de l'alcool portant un reste phényle (II c).

Cette scission peut être regardée comme un cas de rétrogradation aldolique et est en rapport avec l'acidité relative des hydrogènes méso du dihydroanthracène.

Une coupure du même genre a été observée dans cette série lorsqu'on soumet à l'action des réactifs alcalins les alcools tertiaires mésodihydroanthracéniques ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾ ou certains de leurs dérivés ⁽³⁵⁾. Cette scission est également à rapprocher de celle qui se produit au cours de la déshydratation sur alumine activée de divers alcools secondaires β -éthyléniques ⁽³⁶⁾. Les alcools (II b) et (II c) peuvent en effet être considérés comme doublement β -éthyléniques.

4) Déshydratation indirecte en milieu alcalin.

La coupure des alcools secondaires par les alcalis interdisant l'obtention de produits de déshydratation par cette voie, j'ai alors examiné le comportement en milieu basique de leurs esters méthanesulfoniques (v b) et (v c). Les deux genres de réaction conduisaient en effet au même résultat dans le cas de l'alcool primaire (chap. I^{er}).

Par action des bases, ces esters (v b) et (v c) subissent bien l'élimination normale mais celle-ci se trouve généralement concurrencée par d'autres processus. On observe également une influence très nette du substituant CH_3 ou C_6H_5 , le composé portant un méthyle s'apparentant toujours plus étroitement à l'alcool primaire que celui qui porte un phényle.

La potasse iso-amylque au reflux, par exemple, transforme quanti-

⁽³⁵⁾ J. RIGAUDY et J. M. FARTHOAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1268.

⁽³⁶⁾ C. PRÉVOST et OU KIUN HOVO, *C. R.*, 1938, 206, 1661.

tativement l'ester méthanesulfonique (v b) en éthyl-9 anthracène (vii b). Au contraire, le traitement dans les mêmes conditions de l'ester à reste aromatique (v c) ne conduit qu'à 14 p. 100 de benzyl-9 anthracène (vii c) ; on recueille en outre 14 p. 100 de dihydro-9.10 anthracène et un produit non cristallisé.

Il est vraisemblable que les hydrocarbures anthracéniques (vii b) et (vii c) résultent de l'isomérisation des produits normaux de la réaction d'élimination, les alcoylidène-9 dihydro-9.10 anthracènes (iv b) et (iv c). Comme pour l'alcool primaire, cette aromatisation n'a pas pu être évitée malgré l'influence stabilisante probable due au remplacement d'un hydrogène par un reste méthyle et surtout phényle.

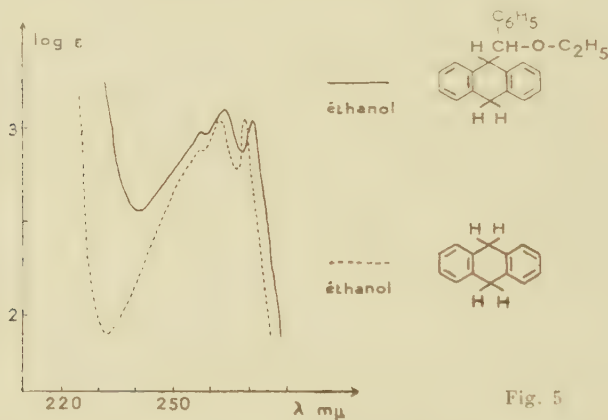


Fig. 5

Le dihydro-9.10 anthracène qui se forme au cours du traitement de l'ester (v c) doit provenir d'une hydrolyse de ce dernier suivie de la coupure de l'alcool secondaire ainsi libéré (voir paragraphe précédent). Quant à la fraction non cristallisée, également isolée dans le cas de l'ester qui porte un phényle (v c), on peut supposer qu'elle résulte d'une réaction de Williamson ; celle-ci est en effet connue pour être particulièrement aisée avec les dérivés de type benzylique. Le produit obtenu serait alors formé par l'éther mixte de l'alcool (ii c) avec l'alcool iso-amylrique employé comme solvant. La difficulté de sa cristallisation s'expliquerait par le fait qu'il n'est pas constitué par un composé défini puisque l'alcool iso-amylrique utilisé est un mélange d'isomères. Pour démontrer cette hypothèse, une solution d'éthylate de sodium dans l'éthanol a alors été substituée à la potasse iso-amylrique. Dans ces conditions, on isole à partir de l'ester (v c) 36 p. 100 de benzyl-9 anthracène (vii c) et 52 p. 100 d'un composé nouveau dont l'analyse et le spectre d'absorption dans l'ultraviolet, d'aspect typiquement dihydroanthracénique (fig. 5), montrent qu'il s'agit bien de l'éther éthylique du phényl dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (viii c).

En vue de limiter cette réaction concurrente, on pouvait utiliser une base plus forte que les précédentes, telle que le *t*-butylate de potassium, qui devait favoriser l'élimination aux dépens de la substitution. Brown et Moritani ⁽³⁷⁾ indiquent par exemple que cette base donne très peu de substitution avec les halogénures secondaires et tertiaires. De fait, en soumettant les esters méthanesulfoniques (*v b*) et (*v c*) à l'action du *t*-butylate de potassium au reflux soit du benzène, soit de l'alcool *t*-butylique, on constate qu'il ne se forme plus de produits de substitution. Cependant, quel que soit l'ester de départ, les réactions ne conduisent pas à des composés uniques, mais à des mélanges : à côté des produits résultant de l'élimination normale (*vii*) on isole des dérivés du dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (*vi*) provenant de la réaction d'agrandissement de cycle ainsi que de faibles quantités d'anthraquinone vraisemblablement formée par autoxydation au cours du reflux en milieu alcalin. Comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau I ci-après, l'ensemble des deux hydrocarbures (*vi*) et (*vii*) représente un rendement de 90 à 100 p. 100 mais leurs proportions relatives varient dans de très larges limites avec le solvant utilisé et plus encore avec la nature du reste R porté par l'ester méthanesulfonique de départ.

La formation des dérivés du dibenzocycloheptatriène (*vi*) lorsqu'on substitue le *t*-butylate de potassium aux alcalis alcooliques ordinaires était assez inattendue. D'après ce que l'on sait du mécanisme des réactions, on pouvait supposer que l'augmentation de la force de la base défavoriserait l'apparition du processus monomoléculaire conduisant aux composés à cycle agrandi (*vi*), au bénéfice du mécanisme d'élimination bimoléculaire aboutissant finalement aux hydrocarbures anthracéniques (*vii*), qui paraît vraisemblable dans ces conditions. Bien que des conclusions certaines ne puissent pas être tirées des résultats précédents en l'absence d'une analyse cinétique détaillée, l'interprétation suivante, basée sur des considérations d'ordre stérique, paraît pouvoir être proposée.

Conformément au processus généralement admis pour les éliminations du type bimoléculaire, les hydrocarbures (*vii*) résulteraient d'une attaque nucléophile de la base $R'O^-$ sur l'atome d'hydrogène méso de l'ester méthanesulfonique (*v*), suivie de la transposition de l'intermédiaire alcoylidènedihydroanthracénique (*iv*).

Or d'après les conclusions de Beckett et Mulley ⁽³⁸⁾ sur la configuration des dérivés dihydroanthracéniques, il est probable que cet atome

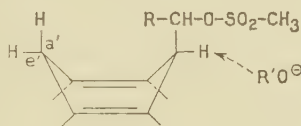


Schéma I.

(37) H. C. BROWN et I. MORITANI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 455.

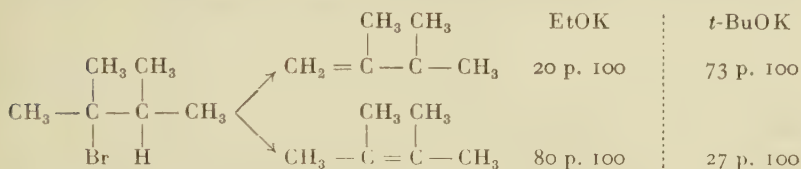
(38) A. H. BECKETT et B. A. MULLEY, *J. Chem. Soc.*, 1955, 4159.

TABLEAU I

	EtONa/EtOH	KOH/ <i>i</i> -Am OH		<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH		<i>t</i> -BuOK/C ₆ H ₆	
	R = C ₆ H ₅	R = CH ₃	R = C ₆ H ₅	R = CH ₃	R = C ₆ H ₅	R = CH ₃	R = C ₆ H ₅
Ester A traité							
 (VI)							
				1,5 %	69 %	10 %	89 %
 (VII)	36 %	100 %	14 %	92 %	27 %	80 %	11 %
Anthraquinone	2 %		6 %	4,5 %	9,9 %	6 %	
Autres composés	éther (vinc) 52 %		dihydro-9,10 anthracène 14 %				

d'hydrogène méso est en position quasi équatoriale e' , stériquement encombrée, tandis que le groupement $R-\overset{|}{\text{CH}}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$ serait en position quasi axiale a' plus dégagée (voir schéma, p. 1467). L'approche d'une base aussi volumineuse que le *t*-butylate de potassium est donc gênée par l'encombrement dû aux noyaux latéraux. Le mécanisme d'élimination normale qui aboutit aux hydrocarbures (vii) se trouve par suite fortement retardé au profit du processus de décomposition monomoléculaire qui conduit aux composés à cycle agrandi par l'intermédiaire de l'ion carbénium (x).

Un effet stérique du même genre ayant pour conséquence de déplacer l'orientation des éliminations bimoléculaires du type Saytzeff vers le type Hofmann a déjà été observé par Brown et ses collaborateurs⁽³⁹⁾ chez divers bromures aliphatiques. Par exemple, le pourcentage de diméthyl-2.3 butène-1 dans le produit de déshydrohalogénéation du



diméthyl-2.3 bromo-2 butane passe de 20 p. 100 lorsque la réaction est effectuée au moyen d'éthylate de potassium, à 73 p. 100 lorsque l'on utilise le *t*-butylate de potassium. Les auteurs précédents expliquent ces résultats par le fait que l'attaque d'un hydrogène situé en α du carbone porteur de l'halogène est d'autant plus difficile que cet hydrogène est en position plus encombrée et que la base qui attaque est plus volumineuse.

Pour en revenir à l'examen des résultats du traitement des esters méthanesulfoniques (v) par le *t*-butylate de potassium (tableau I), on constate que le pourcentage de réarrangement aboutissant aux dérivés à cycle agrandi (vi) augmente lorsque le substituant passe de $R = \text{H}$ (Rdt 0 p. 100, voir chap. I^{er}) à $R = \text{CH}_3$ (Rdt 1,5 à 10 p. 100) et $R = \text{C}_6\text{H}_5$ (Rdt 69 à 89 p. 100). Ces faits sont vraisemblablement en rapport avec une facilité croissante de formation de l'ion carbénium intermédiaire (x) par suite d'une augmentation de son énergie de résonance.

Quant à l'influence du solvant qui se traduit par une augmentation du pourcentage d'extension de cycle lorsque l'on remplace l'alcool *t*-butylique par le benzène (tableau I), elle paraît à première vue surprenante puisque la diminution de polarité du solvant est connue pour

⁽³⁹⁾ H. C. BROWN, I. MORITANI et Y. OKAMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 2193.

défavoriser les processus monomoléculaires ⁴⁰. Les résultats observés peuvent se justifier par le fait que le *t*-butylate de potassium étant beaucoup moins soluble dans le benzène que dans l'alcool *t*-butylique, le mécanisme d'élimination bimoléculaire, dont la vitesse dépend de la concentration de la base, se trouve défavorisé lorsque l'on substitue le premier solvant au second. Par suite, le processus monomoléculaire concurrent, dont la vitesse est indépendante de la concentration de la base, prend une importance relative plus grande.

Partie expérimentale.

1) Les dihydro-9.10 anthryl-9 carbinols secondaires (II b) et (II c).

(α -hydroxyéthyl)-9 dihydro-9.10 anthracène (II b). — 10 g de dihydro-9.10 anthracène et 6 cm³ de chlorure d'acétyle sont condensés au sein du sulfure de carbone en présence de 8 g de chlorure d'aluminium anhydre selon la technique décrite par May et Mosettig ²⁷. On obtient une huile (8,6 g) que l'on dissout dans 100 cm³ d'éther anhydre puis on ajoute peu à peu 4 g d'hydruure de lithium-aluminium en poudre (environ 20 fois la quantité théorique). Après 1-2 heure d'agitation, l'excès de réactif est prudemment détruit au moyen d'éther humide puis d'eau. On acidifie par HCl, décante, sèche sur SO₄Na₂ et chasse le solvant. L'huile ainsi obtenue cristallise par grattage avec quelques gouttes de méthanol. On reprend par 8 cm³ de ce solvant en refroidissant dans le mélange glace-sel, essore et lave avec 2 fois 2 cm³ de méthanol à 0°. On recueille 2,5 g de cristaux incolores d'alcool (II b) à l'état brut, F_{inst.} = 88°-89° (Rdt 20 p. 100 par rapport au dihydroanthracène). Après recristallisation dans l'éthanol en refroidissant la solution dans la glace, l'alcool (II b) se présente sous forme de prismes massifs incolores, F_{inst.} = 90°-91° F. — 80,5°-90,5° d'après ²⁷. Par concentration des liqueurs mères initiales on isole un deuxième jet qui, après purification, donne 0,78 g (Rdt 6,4 p. 100 de produit F_{inst.} = 88°-90°.

(α -hydroxybenzyl)-9 dihydro-9.10 anthracène (II c). — Cet alcool a été préparé par hydrogénation catalytique du benzoyl-9 dihydro-9.10 anthracène (I c) en présence de nickel de Raney selon Horeau et Jacques ⁽²⁸⁾. Aiguilles incolores, F_{inst.} = 153°-154° [F = 156°-157° d'après ⁽²⁸⁾]. Le point de fusion n'est pas modifié par recristallisations successives dans l'éthanol ou par chromatographie sur alumine.

Acétates des alcools (II b) et (II c). — A une solution de 0,1 g d'alcool portant un reste phényle (II c) dans 10 cm³ d'acide acétique, on ajoute

⁽⁴⁰⁾ J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Principes de synthèse organique*, Masson et C^{ie}, Paris, 1957, 498.

peu à peu 1 g ($0,55 \text{ cm}^3$) d'acide sulfurique concentré. Après 46 heures d'abandon, on reprend à l'eau, extrait le précipité à l'éther, neutralise par du carbonate de sodium, sèche sur SO_4Na_2 et chasse le solvant. On obtient 0,11 g (Rdt 100 p. 100) d'acétate de l'alcool (II c) que l'on recristallise dans l'éthanol : aiguilles feutrées incolores, $F_{\text{inst.}} = 159^{\circ}\text{--}160^{\circ}$.

Anal. : $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2$: Calc. p. 100 : C, 84,12 ; H, 6,14. — Tr. : C, 83,99 ; H, 6,25.

Par reflux dans la potasse méthylique M cet acétate redonne l'alcool de départ (II c).

Un traitement identique effectué sur 0,1 g d'alcool portant un reste méthyle (II b) conduit à 0,12 g (Rdt 100 p. 100 pour l'acétate) d'huile qu'il n'a pas été possible de faire cristalliser. Après une minute de reflux dans la potasse méthylique M, cette huile redonne l'alcool de départ (II b).

Méthanesulfonates (v b) et (v c). — A une solution refroidie dans la glace de 0,5 g d'alcool portant un reste méthyle (II b) dans 2 cm^3 de pyridine, on ajoute $0,25 \text{ cm}^3$ de chlorure de méthanesulfonyle (1,5 fois la quantité théorique) puis abandonne 1/2 heure à température ambiante. On observe la formation de cristaux nacrés incolores de chlorure de pyridinium. Après avoir repris par l'eau et extrait à l'éther, on lave avec CHH dilué pour éliminer la pyridine puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium pour éliminer l'excès de chlorure d'acide. On chasse le solvant et obtient 0,67 g (Rdt 100 p. 100) de méthanesulfonate (v b) que l'on recristallise dans 2 cm^3 de méthanol en refroidissant la solution dans la glace : cristaux incolores, $F_{\text{inst.}} = 91^{\circ}\text{--}92^{\circ}$.

Anal. : $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$: Calc. p. 100 : C, 67,52 ; H, 6,00 ; S, 10,60. — Tr. : C, 67,30 ; H, 6,20 ; S, 10,51.

En traitant 0,5 g d'alcool à reste phényle (II c) selon une technique semblable, on obtient 0,62 g (Rdt 98 p. 100) de méthanesulfonate (v c) que l'on recristallise dans le mélange oxyde d'isopropyle 80 p. 100-dioxanne 20 p. 100 : cristaux incolores, $F_{\text{inst.}} = 163^{\circ}\text{--}164^{\circ}$.

Anal. : $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$: Calc. p. 100 : C, 72,50 ; H, 5,53 ; S, 8,80. — Tr. : C, 72,73 ; H, 5,64 ; S, 8,77.

2) Déshydratation en milieu acide.

Action de ZnCl_2 ou SO_4KH sur les alcools (II b) et (II c). — Le mélange de l'alcool (II) avec 3 à 4 fois son volume de déshydratant fraîchement fondu et pulvérisé est placé au fond d'un tube à essais en verre Pyrex ; on le plonge alors pendant 10 minutes dans un bain d'huile à $150^{\circ}\text{--}170^{\circ}$. L'alcool fond et forme avec le déshydratant une pâte que l'on remue de temps en temps avec un agitateur. Après refroidissement, on reprend à l'eau, ajoute CHH jusqu'à dissolution de

l'hydroxyde de zinc, extrait à l'éther, sèche sur SO_4Na_2 et chasse le solvant. On obtient ainsi un produit brut *A* généralement non cristallisé.

a) Cas de l'alcool portant un reste méthyle (II b). — Les meilleurs résultats sont obtenus avec ZnCl_2 en opérant à 150° . Le produit brut *A* est purifié par chromatographie sur alumine séchée 45 minutes à 150° . L'élution au cyclohexane d'une zone incolore et non fluorescente fournit le méthyl-4 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VI b) (Rdt 98-99 p. 100) que l'on recristallise dans le méthanol en refroidissant la solution dans la glace : cristaux incolores, $F_{\text{tube}} = 56^\circ\text{--}57^\circ$ [liquide d'après ³⁰]; pas de dépression en mélange avec un échantillon authentique préparé à partir de la dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénone-4 (XI) (voir plus loin).

Anal. : $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$: Calc. p. 100 : C, 93,16 ; H, 6,84. — Tr. : C, 93,32 ; H, 6,64.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 2), λ_{max} , m μ ($\log \epsilon$) : 274 (4,15) ; λ_{min} , m μ ($\log \epsilon$) : 241 (3,66).

Par élution au benzène on recueille 1 à 2 p. 100 d'anthracène.

b) Cas de l'alcool portant un reste phényle (II c). — 0,5 g d'alcool (II c) sont traités par ZnCl_2 à 170° dans les conditions décrites ci-dessus. L'huile brute *A* est reprise par 4 cm³ de méthanol à l'ébullition. Après quelques minutes, il se forme un solide incolore. On le sépare par centrifugation à chaud du liquide mère *B* et on le recristallise dans l'acétate d'éthyle ce qui donne 0,073 g (Rdt 15 p. 100) d'éther (III c) : $F_{\text{inst.}} = 209^\circ$.

Après avoir chassé le méthanol du liquide mère *B*, on soumet le produit obtenu à la chromatographie sur alumine séchée 2 heures à 150° . L'élution au cyclohexane fournit 0,2 g (Rdt 42 p. 100) de phényl-4 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VI c) tandis que l'élution au cyclohexane à 10 p. 100 de benzène donne 0,075 g (Rdt 16 p. 100) de benzyl-9 anthracène (VII c) ; la forte fluorescence bleue de ce dernier en lumière ultraviolette permet de le repérer facilement sur la colonne. Enfin l'élution au cyclohexane à 25 p. 100 de benzène fournit une autre portion (0,014 g ; Rdt 3 p. 100) d'éther (III c) dont le rendement global est ainsi de 18 p. 100.

L'utilisation de SO_4KH à 170° pendant 10 minutes à la place de ZnCl_2 donne des résultats semblables avec toutefois une augmentation du rendement en benzyl-9 anthracène (Rdt 30 p. 100). Si l'on maintient le chauffage à 170° pendant 1-2 heure au lieu de 10 minutes, les résultats sont peu modifiés dans le cas de ZnCl_2 le rendement en phényl-dibenzocycloheptatriène passe même à 55 p. 100) mais le produit est complètement résinifié dans le cas de SO_4KH .

ÉTHER-OXYDE DE L'(α -HYDROXYBENZYL)-9 DIHYDRO-9,10 ANTHRACÈNE (III c). — Prismes massifs incolores (acétate d'éthyle), $F_{\text{inst.}} = 209^\circ$.

Anal. : $C_{42}H_{34}O$: Calc. p. 100 : C, 90,94 ; H, 6,18 ; $H_{mob.}$, 0. — *Tr.* : C, 90,84 ; H, 6,39 ; $H_{mob.}$, 0.

Spectre U. V. (chloroforme) (fig. 4), $\lambda_{max.}$ m μ (log ϵ) : 366 (3,37) ; 372 (3,28).

Masse moléculaire : Calc. : 554,69 ; tr. : 520 (cryométrie dans le camphre selon la méthode de Rast).

Peu soluble dans l'éthanol et l'éther, assez soluble dans le chloroforme et le benzène. Sublime à 200° sous 0,1 mm. Reste inaltéré par reflux dans la potasse méthylique M, par action de l'acide sulfurique concentré à température ambiante ou de l'acide sulfurique dilué au tiers à 120° ; dans SO_4H_2 concentré à chaud, on observe une coloration vert foncé analogue à celle qui est donnée par le benzyl-9 anthracène ou par l'alcool de départ (II c).

PHÉNYL-4 DIBENZO-2.3-6.7 CYCLOHEPTATRIÈNE (VI c). — Cristaux incolores (éthanol), $F_{inst.} = 117^\circ$ [$F = 107^\circ$ d'après ⁽³⁰⁾] ; pas de dépression en mélange avec un échantillon authentique préparé à partir de la dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénone-4 (XI) (voir plus loin).

Anal. : $C_{21}H_{18}$: Calc. p. 100 : C, 93,99 ; H, 6,01. — *Tr.* : C, 94,14 ; H, 6,21.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 3), $\lambda_{max.}$ m μ (log ϵ) : 294 (4,26) ; $\lambda_{min.}$ m μ (log ϵ) : 257 (3,84).

Action de l'acide acétique sur les méthanesulfonates (v b) et (v c).

— *a) Cas de l'ester portant un reste méthyle (v b).* — Une solution de 0,1 g de méthanesulfonate (v b) dans 2 cm³ d'acide acétique est portée au reflux pendant 3 heures. On reprend à l'eau, extrait le précipité formé à l'éther, neutralise l'acide par CO_3Na_2 , sèche et chasse le solvant. On obtient 0,075 g de cristaux résineux que l'on soumet à la chromatographie sur alumine séchée une heure à 150°. Par élution au cyclohexane on isole 0,057 g (Rdt 83 p. 100) de méthyl-4 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène brut ($F = 54^\circ$) ne présentant pas de dépression avec le produit purifié ($F_{tube} = 56^\circ-57^\circ$) précédemment obtenu par action de $ZnCl_2$ sur l'alcool (II b). L'élution à l'éther donne 0,013 g d'huile incristallisable et l'élution à l'éthanol fournit 0,003 g d'alcool (II b) fortement résineux.

b) Cas de l'ester portant un reste phényle (v c). — Par reflux dans l'acide acétique selon une technique identique à celle qui est décrite ci-dessus, le méthanesulfonate (v c) conduit, avec un rendement sensiblement quantitatif, à des cristaux bruts d'acétate de l'alcool (II c) que l'on purifie par recristallisation dans l'éthanol : $F_{inst.} = 159^\circ-160^\circ$.

Action des organo-métalliques sur la dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénone-4 (XI). — *a) Action de l'iodure de méthyl-magnésium.* — Une solution de 0,1 g de dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénone-4 (XI) ⁽⁴¹⁾, dans 5 cm³ d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte à 10 cm³ d'iodure de méthyl-magnésium 0,5 M. Après 3 heures d'abandon, on traite de

la manière habituelle et obtient 0,108 g d'huile incristallisable **1**. On la dissout dans 10 cm³ d'acide acétique puis ajoute goutte à goutte 1 g (0,55 cm³ d'acide sulfurique concentré. On abandonne deux jours, reprend à l'eau, extrait à l'éther, neutralise l'acide par CO₃Na₂, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,088 g de cristaux résineux que l'on soumet à la chromatographie sur alumine séchée 15 minutes à 150°. L'élution au cyclohexane fournit 0,063 g (Rdt 63 p. 100) de méthyl-4 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène (**vi b**); après une recristallisation dans le méthanol en refroidissant la solution dans la glace, cet échantillon se présente en cristaux incolores, $F_{\text{tube}} = 55^{\circ}\text{--}56^{\circ}$, ne dépressionnant pas en mélange avec le produit purifié, $F_{\text{tube}} = 56^{\circ}\text{--}57^{\circ}$, obtenu par action de ZnCl₂ sur l'alcool **11 b**. L'élution à l'éther, puis au méthanol, ne donne que des produits résinifiés.

Le traitement de l'huile **1** par le chlorhydrate de semi-carbazide permet de caractériser, à l'état de semi-carbazone ⁽⁴⁾, 20 p. 100 de cétone de départ (**x1**).

b) Action du phényl-lithium. — En suivant un mode opératoire en tous points semblable au précédent, on obtient finalement, avec un rendement de 27 p. 100, le phényl-4 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène (**vi c**), $F_{\text{inst.}} = 117^{\circ}$, ne dépressionnant pas en mélange avec le produit obtenu par action de ZnCl₂ sur l'alcool **11 c**. On caractérise, sous forme de semi-carbazone, 30 p. 100 de cétone de départ.

3. Coupure des alcools secondaires en milieu alcalin.

Cas de l'alcool portant un reste méthyle 11 b. — Une solution de 0,2 g de cet alcool (**11 b**) dans 5 cm³ de potasse iso-amylque **M** est portée au reflux pendant 1/2 heure sous un léger courant d'azote. On fait barboter les gaz dans une solution de 0,3 g de dimédone dans 15 cm³ d'éthanol aqueux à 50 p. 100 contenant une goutte de pipéridine. On n'observe aucun précipité et par concentration de la solution de dimédone, on ne recueille que le réactif de départ. La phase iso-amylque est reprise à l'éther. On lave à l'eau, sèche et chasse les solvants. On obtient ainsi des cristaux incolores légèrement résineux que l'on purifie par deux lavages au méthanol ce qui donne 0,14 g (Rdt 85 p. 100) de dihydro-9,10 anthracène, $F_{\text{inst.}} = 107^{\circ}$ (pas de dépression en mélange avec un échantillon authentique).

En vue de caractériser l'acétaldéhyde, un autre essai a été fait en chauffant à 150° pendant 1/2 heure sous un léger courant d'azote, un mélange de 0,2 g d'alcool (**11 b**) et de 2 fois son volume de potasse solide pulvérisée. On fait barboter les gaz dans une solution saturée de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans CH₃2N mais, là encore, on n'observe

(4) J. RIGAUDY et L. NÉDÉLEC, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 638.

aucun précipité. Le contenu du tube réactionnel, après reprise à l'eau et extraction à l'éther, fournit 0,16 g (Rdt 98 p. 100) de dihydro-9.10 anthracène brut.

Cas de l'alcool portant un reste phényle (II c). — Une solution de 0,15 g de cet alcool (II c) dans 3 cm³ de potasse iso-amylque M est portée au reflux pendant 15 minutes. Après reprise à l'eau et extraction à l'éther, on a une phase alcaline aqueuse A et une phase éthérée B.

La phase A, acidifiée par ClH, donne un léger louche que l'on extrait à l'éther. On lave cet éther avec de la soude normale, décante, réacidifie avec ClH la solution alcaline et extrait de nouveau à l'éther (cette double extraction a pour but de mieux éliminer les dernières traces d'alcool iso-amylque de la partie organique acide). Après avoir chassé le solvant, on obtient 0,01 g de cristaux résineux. On les purifie par sublimation à 120° sous 0,1 mm puis lavage à l'éther de pétrole 30°-60°. On isole ainsi 0,005 g de cristaux incolores d'acide benzoïque, $F_{\text{inst.}} = 122^\circ$, ne dépressionnant pas en mélange avec un échantillon authentique.

La phase B fournit, après avoir chassé les solvants et lavé le produit brut obtenu avec du méthanol, 0,08 g de cristaux incolores de dihydro-9.10 anthracène, $F_{\text{inst.}} = 107^\circ$ (Rdt 85 p. 100). Si l'on purifie le produit brut par chromatographie sur alumine au lieu de le laver au méthanol, on isole le dihydro-9.10 anthracène avec un rendement de 94 p. 100 et, de plus, on caractérise par l'épreuve du point de fusion en mélange, la présence de traces de benzyl-9 anthracène (VII c) (Rdt inférieur à 1 p. 100).

4) Déshydratation indirecte en milieu alcalin.

La technique est sensiblement la même quels que soient l'ester méthanesulfonique de départ (v b ou v c) et le réactif alcalin utilisés (potasse iso-amylque, éthylate de sodium dans l'alcool éthylique, *t*-butylate de potassium soit dans l'alcool *t*-butylique soit dans le benzène). On indiquera donc une technique type suivie des caractéristiques des principaux produits obtenus (voir tableau I).

Les alcoolates alcooliques utilisés sont préparés au moment de l'emploi en faisant réagir sur l'alcool convenable une quantité de métal alcalin telle que l'on obtienne finalement une solution sensiblement moléculaire d'alcoolate. Lorsque l'on utilise le benzène comme milieu réactionnel, on opère d'abord comme précédemment puis on chasse complètement l'excès d'alcool sous vide ; la masse blanche d'alcoolate est alors reprise par du benzène anhydre dans lequel elle reste, au moins partiellement, en suspension.

On ajoute 0,2 g d'ester méthanesulfonique (v) à 10 cm³ de réactif alcalin préalablement portés à l'ébullition. La dissolution est rapide puis il apparaît généralement une masse gélatineuse et la solution

présente une forte fluorescence bleue. Après 20 minutes de reflux, on reprend à l'eau, extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 et chasse les solvants. On obtient ainsi un produit brut, plus ou moins bien cristallisé selon le cas, que l'on soumet à la chromatographie sur alumine séchée 45 minutes à 150° . L'élution au cyclohexane permet d'isoler les composés à cycle agrandi (vi). On sépare également avec ce solvant, l'éther éthylique (viii c) de l'alcool portant un reste phényle et le dihydro-9.10 anthracène. Les hydrocarbures anthracéniques (vii), facilement repérables grâce à leur intense fluorescence bleue en lumière ultraviolette, sont recueillis par élution avec le mélange cyclohexane-benzène à 50 p. 100. L'élution à l'éther fournit généralement de faibles quantités d'antraquinone.

(α -ÉTHOXYBENZYL)-9 DIHYDRO-9.10 ANTHRACÈNE (viii c). — Prismes massifs incolores (éthanol), $F_{\text{tube}} = 78^\circ\text{-}79^\circ$.

Anal. : $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}$: Calc. p. 100 : C, 87,86 ; H, 7,05. — Tr. : C, 87,6 ; H, 7,1.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 5), λ_{max} , m μ (log ϵ) : 258 (3,0) ; 264 (3,1) ; 271 (3,04).

ÉTHYL-9 ANTHRACÈNE (vii b). — Cristaux incolores (méthanol), $F_{\text{tube}} = 59^\circ$ [$F = 59^\circ$ d'après (42) ; $F = 60^\circ\text{-}61^\circ$ d'après (43)].

Anal. : $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$: Calc. p. 100 : C, 93,16 ; H, 6,84. — Tr. : C, 93,40 ; H, 6,83.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet (éthanol) est semblable à celui qui a déjà été publié (44). Composé d'addition avec l'acide picrique : prismes allongés rouge foncé, $F_{\text{inst.}} = 120^\circ$ [$F = 120^\circ$ d'après (43)].

BENZYL-9 ANTHRACÈNE (vii c). — Cristaux incolores (éthanol), $F_{\text{inst.}} = 132,5^\circ\text{-}133^\circ$ [$F = 133^\circ$ d'après (45)].

Anal. : $\text{C}_{21}\text{H}_{18}$: Calc. p. 100 : C, 93,99 ; H, 6,01. — Tr. : C, 93,83 ; H, 6,01.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet (éthanol) est semblable à celui qui a déjà été publié (46). Halochromie vert foncé dans SO_4H_2 concentré (45).

Les caractéristiques des composés à cycle agrandi (vi) ont déjà été données au paragraphe 2.

(42) F. KROLLPFEIFFER et F. BRANSCHIED, *Ber.*, 1923, **56**, 1618.

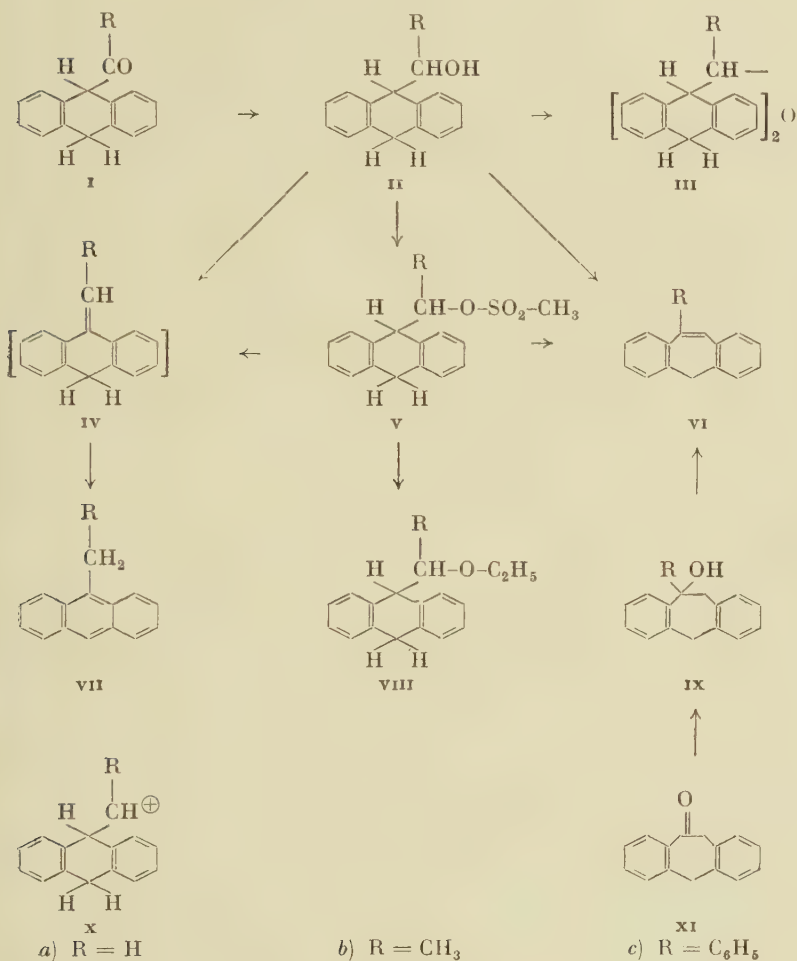
(43) LIEBERMANN, *Ann.*, 1882, **212**, 109.

(44) A. WILLEMART, *C. R.*, 1937, **205**, 866.

(45) J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2166.

(46) E. DE BARRY BARNETT, J. W. COOK et T. E. ELLISON, *J. Chem. Soc.*, 1928, 885.

FORMULES DU CHAPITRE II



CHAPITRE III

Déshydratation des bis-(hydroxyméthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracènes cis et trans.

Étant donné les résultats obtenus au cours de la déshydratation des monoalcools mésodihydroanthracéniques, exposés dans les deux chapitres précédents, il y avait intérêt à étendre cette étude aux dial-

cools de la même série; le cas des dialcools primaires de structure cis (II) ou trans (XI) sera examiné dans le présent chapitre.

Après un premier paragraphe consacré à la préparation de ces dialcools, on traitera de leur déshydratation en milieu acide. On pouvait en effet se demander si la transposition avec agrandissement de cycle, observée dans ces conditions avec les monoalcools primaires et secondaires, serait ici simple ou double: la seconde possibilité devait alors permettre d'accéder par une voie nouvelle à la série du dibenzo-1.2.5.6 cyclooctatétrène (X).

Dans un troisième paragraphe, on exposera les résultats obtenus au cours du traitement des dialcools primaires ou de leurs diesters méthanesulfoniques par des réactifs alcalins. Là encore, la possibilité d'une élimination simple ou double était à envisager et, de fait, c'est l'une ou l'autre de ces deux réactions qui devient prépondérante selon les conditions (*).

1) Les dialcools mésodihydroanthracéniques primaires cis (II) et trans (XI).

Ces dialcools (II) et (XI), non encore décrits lorsque ce travail a été entrepris, ont été préparés par réduction des diesters méthyliques des diacides mésodihydroanthracéniques correspondants XVI et XV au moyen de l'hydruure de lithium-aluminium. Ces réactions peuvent s'effectuer dans l'éther anhydre mais, en raison de la faible solubilité des produits de départ dans ce solvant, il est avantageux de l'utiliser mélangé avec du tétrahydrofuranne. Toutefois, en présence de ce dernier, l'excès d'hydruure de lithium-aluminium provoque une altération du dialcool trans tandis que son isomère cis reste inchangé. Il est par suite nécessaire d'opérer très rapidement lors de la réduction du diester trans, sinon le rendement en dialcool correspondant diminue jusqu'à s'annuler au profit d'une fraction non cristallisée et fluorescente qui n'a pas été étudiée.

Peu après la publication de ces résultats ⁽⁴⁷⁾, Beckett et Lingard ⁽⁴⁹⁾ ont décrit la préparation du dialcool cis (II) par la même méthode mais ils n'ont pas obtenu son isomère trans. Or, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre des effets d'encombrement stérique ⁽³⁸⁾, je n'ai pas observé de différence notable entre la facilité de réduction du diester cis, chez lequel les deux groupements carbométhoxyyles sont en position quasi axiale dégagée, et celle de son isomère trans,

(*) L'essentiel des résultats a déjà été publié dans deux notes aux *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* ⁽⁴⁷⁾, ⁽⁴⁸⁾.

⁽⁴⁷⁾ J. RIGAUDY et P. TARDIEU, *C. R.*, 1959, **248**, 1243.

⁽⁴⁸⁾ P. TARDIEU, *C. R.*, 1959, **248**, 2885.

⁽⁴⁹⁾ A. H. BECKETT et R. G. LINGARD, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2409.

chez lequel l'un de ces deux groupements est en position quasi équatoriale encombrée.

La réduction par l'hydrure de lithium-aluminium des diacides libres (v) et (xiv), qui devait normalement aboutir aux dialcools correspondants (ii) et (xi), s'est révélée beaucoup moins avantageuse que celle de leurs diesters méthyliques ; en effet, à température ordinaire, la réaction est incomplète et fournit déjà des produits très résineux. Enfin, le dialcool cis (ii) a été également obtenu en réduisant, toujours par LiAlH_4 , l'anhydride interne (i) du diacide correspondant ; là encore, le rendement en dialcool pur est diminué par suite d'une légère résinification.

Il est à noter que la température de fusion du dialcool cis ($F_{\text{inst.}} = 165^\circ$) est supérieure à celle de son isomère trans ($F_{\text{inst.}} = 106^\circ\text{-}107^\circ$) alors que dans la série du dihydroanthracène c'est généralement l'inverse qui se produit lorsque les substituants en 9 et 10 sont identiques, ainsi que l'ont fait remarquer Beckett et Mulley⁽³⁸⁾. Au contraire, l'accord avec cette constatation est rétabli en ce qui concerne les diesters méthanesulfoniques : diester cis (iii), $F_{\text{inst.}} = 132^\circ$; diester trans (xii), $F_{\text{inst.}} = 165^\circ$.

Plusieurs critères permettent de justifier l'attribution de la structure cis ou trans à chacun des dialcools résultant respectivement de la réduction des diesters méthyliques cis (vi) ou trans (xv).

On remarquera tout d'abord que la réduction par l'hydrure de lithium-aluminium de chacun de ces diesters aboutit, non pas à un mélange, mais à un seul dialcool avec un rendement de 90 à 100 p. 100 ; ceci rend peu probable une isomérisation qui devrait alors être croisée et sensiblement quantitative dans chaque sens.

D'autre part, les réactions effectuées au moyen de l'hydrure de lithium-aluminium sont connues pour être généralement stéréospécifiques. Noyce et Denney⁽⁵⁰⁾, par exemple, ont montré que la réduction par ce réactif d'un groupe carbonyle ou carboxyle voisin d'un centre d'asymétrie se fait avec rétention de la configuration.

Enfin, on peut signaler une observation que La Lau⁽⁵¹⁾ a tirée de la comparaison des spectres d'absorption dans l'ultraviolet de plusieurs paires d'isomères cis-trans dans la série du dihydroanthracène : le minimum d'absorption situé dans la région 230-250 m μ se trouve en général à une longueur d'onde plus courte et présente une plus faible absorption moléculaire chez le dérivé cis que chez son isomère trans. Dans le cas présent, bien que les écarts soient très faibles, c'est effectivement ce que l'on observe si l'on compare les spectres des dialcools cis (ii) et trans (xi) (fig. 6) ainsi que ceux de leurs diesters méthanesulfoniques (iii) et (xii) (fig. 7).

⁽⁵⁰⁾ D. S. NOYCE et D. B. DENNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5743.

⁽⁵¹⁾ C. LA LAU, *Rec. Trav. Chim.*, 1954, **73**, 931.

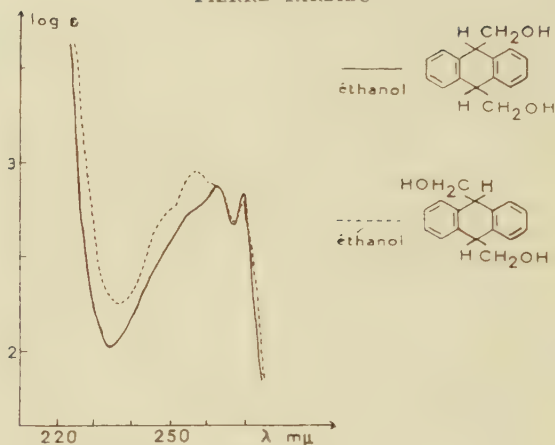


Fig. 6.

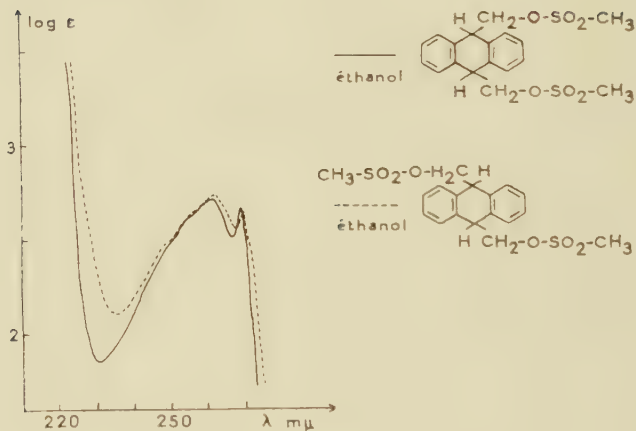


Fig. 7.

2) Déshydratation en milieu acide.

Lorsqu'on chauffe les dialcools *cis* (II) ou *trans* (XI) avec du chlorure de zinc fraîchement fondu et pulvérisé, on retrouve principalement le produit de départ si l'on opère à 150°-160° tandis que l'on obtient des mélanges résineux complexes si l'on élève la température jusqu'à 170°-175°. En conduisant la réaction en tube scellé en présence de benzène à 150°-160°, on ne caractérise plus, dans le cas de l'isomère *cis*, de dialcool (II) inaltéré mais, là encore, on observe une importante résinification. Toutefois, la chromatographie sur alumine permet d'isoler une faible quantité (Rdt 15 p. 100) d'un nouvel alcool, l'hydroxy-

méthyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (vii), dont la structure sera justifiée plus loin. Comme dans le cas du monoalcool primaire, la déshydratation des dialcools en milieu acide est donc susceptible de s'accompagner d'une transposition avec agrandissement de cycle, tout au moins en ce qui concerne l'une des deux fonctions. Cependant, étant donné la résinification importante observée dans les conditions précédentes, cette étude n'a pas été poursuivie sur les dialcools eux-mêmes ; la solvolysé dans l'acide acétique de leurs diesters méthanesulfoniques (iii) et (xii) a alors été entreprise, ces deux types de réaction ayant précédemment conduit aux mêmes résultats (voir chap. I^{er}).

Par reflux prolongé dans l'acide acétique, le diester méthanesulfonique cis (iii) donne un mélange duquel on peut séparer par chromatographie sur alumine, 60 p. 100 d'alcool à cycle central heptagonal (vii), 28 p. 100 d'un composé non cristallisé qui est vraisemblablement l'acétate (ix) de cet alcool car il le redonne par hydrolyse alcaline et 4 p. 100 de dibenzo-1.2-5.6 cyclooctatétrène (x). Ce dernier, déjà décrit ⁽⁵²⁾ ⁽⁵³⁾ ⁽⁵⁴⁾, a été identifié, par l'épreuve du mélange, à un échantillon authentique aimablement fourni par le Professeur Cope. La double élimination avec double transposition du type Wagner-Meerwein aboutissant à l'hydrocarbure (x) est donc possible mais elle est beaucoup moins favorisée que la monoréaction ; la deuxième fonction ester-sulfonique réagit alors essentiellement par solvolysé, ce qui conduit à l'alcool à cycle central heptagonal (vii) et à son acétate (ix). Il faut en outre remarquer que, dans le mélange réactionnel, il n'a pas pu être mis en évidence de méthylène-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (xvi), correspondant à une élimination sans transposition de cette deuxième fonction ester sulfonique.

La prépondérance très large des dérivés du dibenzocycloheptatriène sur le dibenzocyclooctatétrène semble être l'indice d'une stabilité plus grande de la première structure par rapport à la seconde. Ces résultats sont à rapprocher de l'observation de Cope et Fenton ^(53 b) selon laquelle la débromhydratation du dibromo-3.7 dibenzo-1.2-5.6 cyclooctadiène (xvii) par l' α -picoline s'accompagne d'une régression de cycle aboutissant au méthylène-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (xvi) au lieu de conduire au produit d'élimination normale, le dibenzo-1.2-5.6 cyclooctatétrène (x).

L'orientation de l'élimination subie par le diester méthanesulfonique cis (iii) reste la même que précédemment lorsque l'on opère au reflux de l'acide acétique contenant 10 p. 100 d'acide chlorhydrique concentré c'est-à-dire que l'on observe principalement une monotransposition. Cependant, à côté de l'alcool (vii) (Rdt 36 p. 100), on isole alors le

⁽⁵²⁾ L. F. FIESER et M. M. PECHET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2577.

⁽⁵³⁾ A. C. COPE et S. W. FENTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, a) 1668, b) 1673.

⁽⁵⁴⁾ G. WITTIG, H. TENHAEFF, W. SCHOCH et G. KOENIG, *Ann.*, 1951, **572**, 1.

chlorure correspondant, le chlorométhyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène VIII (Rdt 45 p. 100). Ce dernier devient le produit principal (Rdt 92 p. 100) si l'on effectue la réaction en tube scellé à 130°. Il est probable que le chlorure VIII résulte essentiellement d'une substitution directe du groupe méthanesulfonique par le chlore plutôt que d'une attaque de l'alcool VII préalablement formé. En effet, si l'on traite cet alcool dans les conditions précédentes (acide acétique chlorhydrique à 130° en tube scellé) on n'obtient que 11 p. 100 de dérivé chloré (VIII), le reste étant constitué d'alcool de départ (44 p. 100) et de son acétate (IX, non cristallisé 45 p. 100). Une telle résistance à la substitution de l'oxhydryle par le chlore n'est d'ailleurs pas surprenante de la part d'un alcool primaire.

Dans toutes les réactions précédentes, si l'on remplace le diester méthanesulfonique *cis* (III) par son isomère *trans* XII, les résultats obtenus sont semblables : on recueille des mélanges dans lesquels les composés à cycle central heptagonal prédominent très largement par rapport au dibenzocyclooctatétrène.

La structure des produits résultant d'une monotransposition, l'alcool (VII) et son chlorure (VIII), a été confirmée par leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet (fig. 8) qui, à un très faible effet batho-

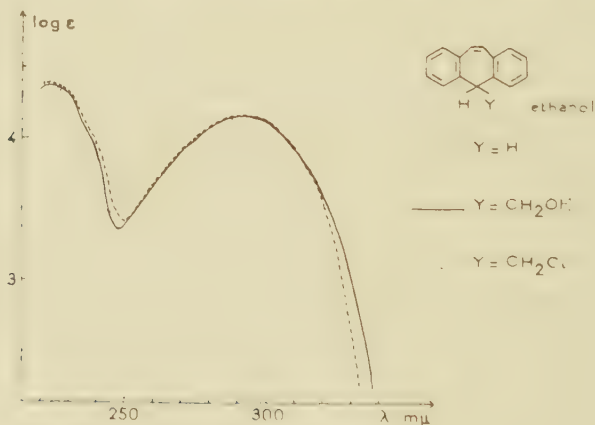
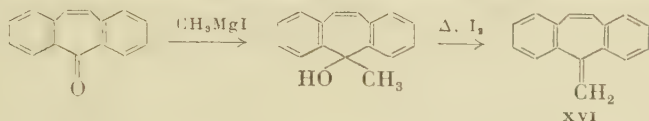


Fig. 8.

chrome près, sont sensiblement identiques à celui du dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène. D'autre part, le passage de l'alcool (VII) au chlorure (VIII) s'effectue facilement par action du chlorure de thionyle dans la pyridine.

Il faut enfin signaler qu'une réaction d'élimination normale sans transposition se produit lorsque l'on traite le chlorure (VIII) par les alcalis alcooliques ; elle exige toutefois des conditions assez rudes

comme on pouvait s'y attendre de la part d'un chlorure primaire. C'est ainsi que la potasse éthylique à 135° en tube scellé transforme quantitativement le chlorure (viii) en méthylène-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (xvi). Cet hydrocarbure a été identifié par son spectre d'absorption dans l'ultraviolet, qui est identique à celui qui a été publié par Bergmann et ses collaborateurs (55), et par l'épreuve du point de fusion en mélange avec un échantillon authentique. Ce dernier a été préparé, selon Cope et Fenton (53 b), par action de l'iodure de méthyl-



magnésium sur la dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriénone-1 suivie de la déshydratation de l'alcool obtenu par chauffage avec de l'iode.

L'agrandissement du cycle médian, sous l'action d'agents à caractère acide, apparaît donc comme une réaction assez générale des alcools mésodihydroanthracéniques primaires ou secondaires et de leurs esters sulfoniques; elle offre en particulier une voie d'accès nouvelle vers certains dérivés du dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène.

3) Déshydratation en milieu alcalin.

Les réactions s'orientent suivant deux voies distinctes selon que l'on soumet à l'action des réactifs alcalins les dialcools eux-mêmes ou leurs diesters méthanesulfoniques.

A) **Cas des dialcools libres (ii) et (xi).** — Le chauffage du dialcool cis (ii) au reflux de la potasse iso-amylque ne permet pas d'isoler le produit normal de double déshydratation, le bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène (xxiii). Après 10 minutes de traitement, on obtient un mélange contenant principalement un nouvel alcool, le méthyl-9 hydroxyméthyl-10 anthracène (xix) (Rdt 80 p. 100), à côté de 15 p. 100 d'alcool de départ et de quelques centièmes d'un produit jaune infusible. Ce dernier résulte vraisemblablement d'une polymérisation du composé bis-méthylénique (xxiii), inévitable à chaud ainsi qu'on le verra dans la deuxième partie de ce paragraphe.

Il est probable qu'il se produit tout d'abord une monodéshydratation aboutissant à un intermédiaire mésométhylénique (xviii), lequel, plutôt que de se déshydrater une seconde fois pour aboutir au composé bis-méthylénique (xxiii), se réarrange en alcool de structure anthracénique (xix). Cette migration transannulaire d'hydrogène n'a pas pu

(55) E. D. BERGMANN, E. FISCHER, D. GINSBURG, Y. HIRSBERG, D. LAVIE, M. MAYOT, A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 684.

être évitée ; elle confirme, une fois de plus, que dans la série de l'anthracène, l'équilibre de tautomérisation méthylacène-méthylènedihydroacène est généralement déplacé vers la forme aromatique.

Si l'on prolonge l'action de la potasse iso-amylque au reflux sur le dialcool *cis* (II) pour avoir une transformation totale on n'isole plus l'alcool anthracénique (XIX) car il doit se trouver étherifié dans le milieu ; toutefois, l'alcool iso-amylque utilisé étant un mélange d'isomères, on n'obtient pas de composé défini. L'hypothèse de l'éthérification a cependant été confirmée en traitant le dialcool *cis* par la potasse éthylique à 135° en tube scellé : dans ces conditions il se forme bien un éther, le méthyl-9 éthoxyméthyl-10 anthracène (XXI). Le même éther se forme également par action des acides sur une solution de l'alcool anthracénique (XIX) dans l'éthanol ; si l'on utilise l'acide picrique, on obtient alors directement le picrate de l'éther (XXI). Cet éther et son picrate, obtenus par les méthodes précédentes, ont été identifiés, par l'épreuve du mélange, à des échantillons préparés selon Badger et Pearce (56) en traitant une solution dans l'éthanol de diméthyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (XXII) soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'acide picrique.

La structure de l'alcool anthracénique (XIX), déjà établie par les réactions précédentes, a été confirmée par son spectre d'absorption dans l'ultraviolet (fig. 9) qui est très voisin de celui du diméthyl-9.10 anthracène (34 b).

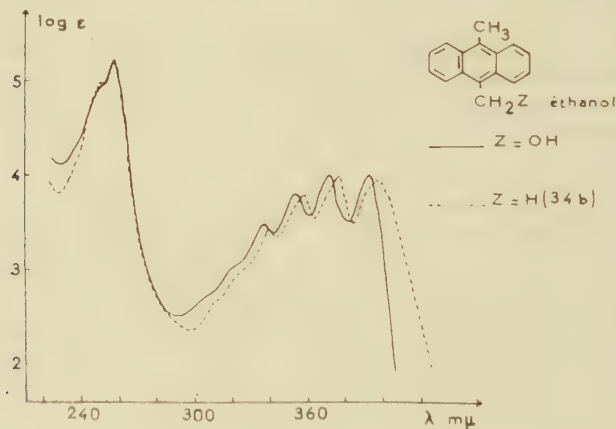


Fig. 9.

La déshydratation en milieu alcalin du dialcool mésodihydroanthracénique *trans* (XI), suit un cours analogue à celle de son isomère *cis* (II), mais la réaction est plus rapide et plus complète puisqu'après

(56) G. M. BADGER et R. S. PEARCE. *J. Chem. Soc.*, 1950, 2314.

trois minutes de reflux dans la potasse iso-amylque, on obtient 90 p. 100 d'alcool anthracénique (xix) et que l'on ne caractérise plus de produit de départ (on se rappelle qu'après dix minutes de reflux dans le même réactif, le dialcool cis conduit à 80 p. 100 d'alcool anthracénique et 15 p. 100 de produit de départ). Cette différence de réactivité peut se justifier par des considérations d'ordre stérique. Dans les conditions utilisées, il est vraisemblable d'admettre que la déshydratation des dialcools (ii) ou (xi) est de type bimoléculaire et procède par attaque

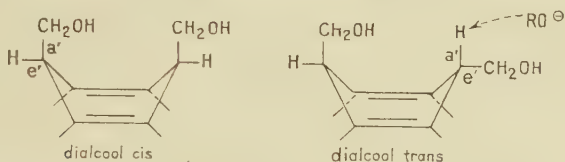


Schéma II.

nucléophile d'un hydrogène méso, conformément au mécanisme généralement admis pour ce genre de réaction. D'autre part, on peut déduire des hypothèses de Beckett et Mulley sur la configuration des dérivés dihydroanthracéniques (³⁸), que ces hydrogènes méso sont situés, chez le dialcool cis, en position quasi équatoriale *e'* encombrée, tandis que chez l'isomère trans, l'un d'eux se trouve obligatoirement en position quasi axiale *a'* très dégagée; son attaque par la base RO^- est donc facilitée, d'où une augmentation de la vitesse de déshydratation de l'alcool correspondant.

B) Cas des diesters méthanesulfoniques (iii) et (xii). — Dans l'action des bases sur les diesters méthanesulfoniques cis (iii) et trans (xii), on n'isole plus, quelles que soient les conditions utilisées, de produit correspondant à une monoélimination: c'est la réaction de double élimination qui devient prépondérante.

Le traitement de ces diesters (iii) ou (xii) par divers alcalis alcooliques au reflux (solutions de potasse dans le méthanol, d'éthylate de sodium dans l'éthanol ou de *t*-butylate de potassium dans l'alcool *t*-butylique) conduit à des produits d'apparences identiques dans tous les cas. Ils se présentent sous forme d'une poudre orangée, d'aspect amorphe, infusible mais virant au jaune vers 200° et extrêmement peu soluble dans les solvants organiques usuels. L'analyse centésimale s'accorde avec une constitution du type (xxiv) résultant d'une polymérisation de la forme limite diradicalique (xxiii *b*) du bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène (xxiii). D'autre part, malgré la très faible solubilité du produit, un spectre d'absorption dans l'ultraviolet a pu être pris dans le chloroforme: en l'absence de masse moléculaire connue, il n'a fourni que des résultats qualitatifs mais ceux-ci sont également en accord avec une structure telle que (xxiv). La courbe (fig. 10) a en effet

un aspect général de type « anthracénique »; elle présente une certaine similitude avec celles qui ont été publiées pour le diméthyl-9.10 anthracène ^(34 b), ou le dianthranyl-1.2 éthane ⁽⁵⁷⁾ (fig. 11), mais on note toutefois une forte atténuation de la structure fine.

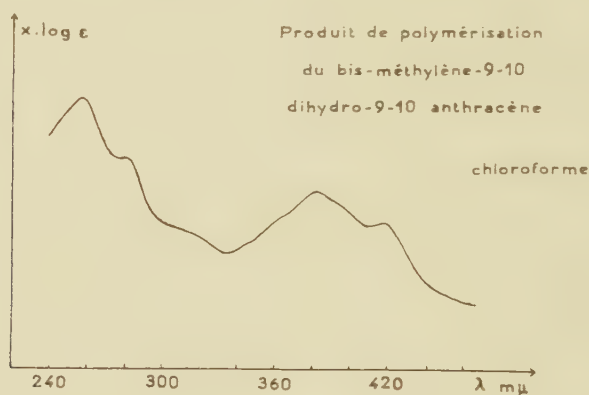


Fig. 11.

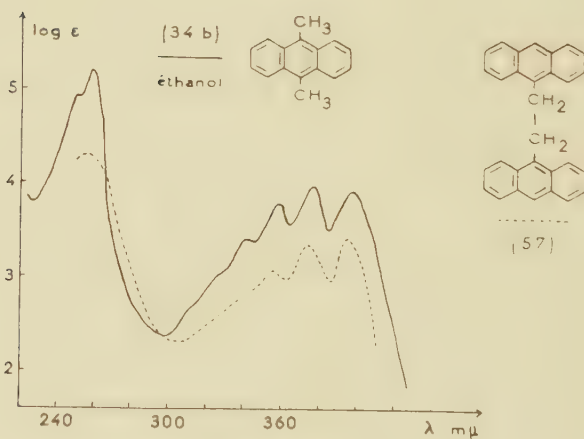


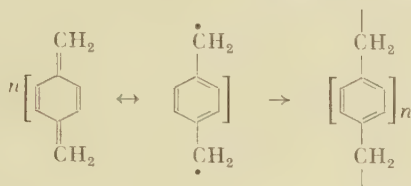
Fig. 12.

Ce polymère, qui n'a pas été étudié plus avant pour l'instant, est à rapprocher du produit que Rio a obtenu par action du zinc en poudre

⁽⁵⁷⁾ I. M. ROYR et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2695.

ou de l'iodure de sodium sur le bis-chlorométhyl-9.10anthracène⁽⁵⁸⁾(^{*}).

Une polymérisation du même genre a déjà été observée par plusieurs auteurs dans le cas du bis-méthylène-1.4 cyclohexadiène-2.5 au cours d'études des produits de pyrolyse du *p*-xylène [voir en particulier⁽¹⁾ (⁵⁹)].



Afin d'essayer d'isoler le monomère (xxiii), j'ai ensuite opéré à température plus basse mais la solubilité des diesters méthanesulfoniques (iii) et (xii) dans les alcools devient alors extrêmement faible, ce qui crée un obstacle à la réaction. Cet inconvénient a été éliminé en faisant réagir à -25° le triton B (hydroxyde de triméthylbenzyl ammonium) sur une solution de ces diesters (iii) ou (xii) dans le tétrahydrofuranne. Dans ces conditions, il ne se forme plus de polymère orangé et, après extraction à l'éther, toujours à basse température, on obtient une solution incolore qui doit contenir le monomère (xxiii). Cependant, par lente concentration sous vide de cette solution, on aboutit encore au polymère même en opérant à -60° ou en présence d'un antioxygène tel que l'hydroquinone. On a alors cherché à isoler le monomère (xxiii) par addition de glace à sa solution dans le tétrahydrofuranne : on observe tout d'abord un précipité incolore mais ce dernier jaunit en moins d'une minute et, là encore, on n'obtient finalement que le polymère. Toutefois, une série de dosages par l'iode, effectués selon une technique décrite plus loin, 1, 2 et 20 minutes après précipitation par la glace, indiquent respectivement des rendements en hydrocarbure (xxiii) de 90, 74 et 19 p. 100. La polymérisation n'est donc pas instantanée à 0° mais elle est cependant trop rapide pour permettre d'isoler et de conserver à l'état pur le bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène.

Devant cette impossibilité d'obtenir le monomère à l'état condensé, on s'est alors appliqué à démontrer son existence en solution.

Comme dans le cas du bis-méthylène-1.4 cyclohexadiène-2.5⁽⁵⁹⁾, les solutions de ce monomère (xxiii) fixent l'iode instantanément,

(⁵⁸) G. RIO, *Ann. Chim.*, 1954, **42**, n° 9, 229 et 233.

(^{*}) En cours d'impression, j'ai eu connaissance d'un récent mémoire de J. H. GOLDEN (*J. Chem. Soc.*, 1961, 3741) dans lequel cet auteur reprend la technique utilisée par Rio et montre que le produit qui se forme dans ces conditions contient une proportion importante d'un dimère cyclique, le bis-diméthylène-9.10 anthracène).

(⁵⁹) L. A. ERREDE et B. F. LANDRUM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 4953.

ce qui constitue un procédé de dosage commode. On isole ainsi un composé nouveau, le bis-(iodométhyl)-9.10 anthracène (xxvii). La formation de ce dernier permet de penser que le dérivé bis-méthylénique (xxiii) réagit sur l'iode sous sa forme limite diradicalique (xxiii b).

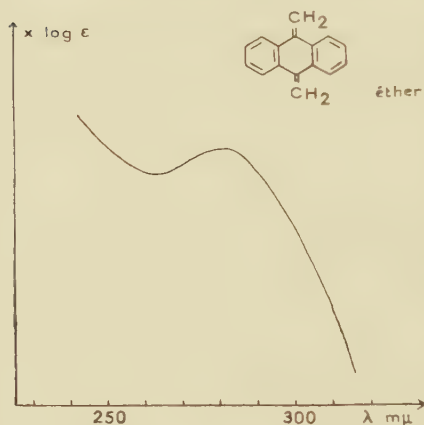


Fig. 12.

Du fait de l'instabilité du diiodure (xxvii), les pourcentages analytiques trouvés présentent toujours un défaut d'iode de quelques centièmes. On s'est donc assuré de son identité et par là-même de celle de l'hydrocarbure (xxiii) en le transformant en *bis*-(méthoxyméthyl)-9.10 anthracène (xxviii) par action de la potasse méthylique au reflux et en *bis*-(acétoxyméthyl)-9.10 anthracène (xxix) par action de l'acétate de potassium au reflux de l'acide acétique. Ces composés (xxviii) et (xxix) ont eux-mêmes été identifiés à des échantillons authentiques ⁽⁵⁸⁾.

Une nouvelle preuve de l'existence du monomère (xxiii) a été fournie par le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de sa solution dans l'éther.

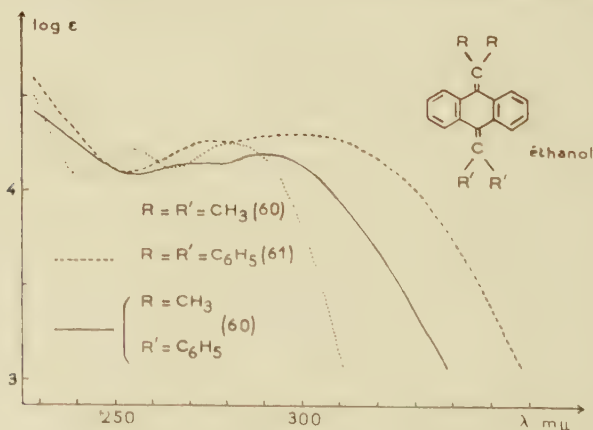


Fig. 13.

Toutefois, le dosage au moyen de l'iode de telles solutions étherées étant assez imprécis du fait de leur dilution, cette imprécision se retrouve sur les valeurs des coefficients d'extinction moléculaire ϵ . La courbe

ainsi déterminée (fig. 12) s'apparente étroitement à celles des anthraquinodiméthanés substitués par des restes méthyles ou phényles déjà connus ⁽⁶⁰⁾ ⁽⁶¹⁾ (fig. 13). On n'y décèle en particulier aucune des bandes rencontrées chez les composés anthracéniques et par suite, on peut attribuer à l'hydrocarbure obtenu la structure quinoïde (xxiii a).

Afin de ne négliger aucune preuve de la structure du monomère (xxiii), on a également soumis ce dernier à l'hydrogénation catalytique en solution dans l'éther et en présence de nickel de Raney. L'absorption d'hydrogène est très rapide mais elle conduit à un mélange. La chromatographie sur alumine a permis d'en isoler du diméthyl-9.10 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène (xxvi) et l'isomère $F_{inst.} = 130^{\circ}$ du diméthyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (xxv), tous deux déjà décrits [voir en particulier ⁽⁶²⁾ ⁽⁶³⁾ ⁽⁴⁹⁾]. Ces résultats permettent de penser que le bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène réagit sur l'hydrogène sous ses deux formes limites (xxiii a) et (xxiii b). L'hydrogénation de la forme limite (xxiii a) doit conduire principalement au dérivé mésodihydrogéné (xxv) tandis que celle de la forme-limite (xxiii b) doit vraisemblablement aboutir, par l'intermédiaire du diméthyl-9.10 anthracène, à un mélange de dérivé mésodihydrogéné (xxv) et de dérivé tétrahydrogéné (xxvi). Une telle attaque d'un des noyaux latéraux de la structure anthracénique concurremment à celle des mésosommets n'est pas surprenante dans ces conditions. Elle est en effet assez générale et a déjà été rencontrée par J. Rigaudy et moi-même dans un autre cas : l'hydrogénation catalytique de l'anthraldéhyde-9 ⁽¹⁰⁾.

On signalera enfin pour terminer que la décomposition des diesters méthanesulfoniques cis (iii) ou trans (xii) par le triton B à basse température conduit à des résultats semblables que l'on parte de l'un ou l'autre des deux isomères. Seule une variation de la vitesse de réaction a été observée entre les deux séries. C'est ainsi qu'après cinq minutes de contact des réactifs à -25° , le dosage à l'iode indique un rendement en bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène de 80 p. 100 dans le cas du diester trans et de 56 p. 100 dans celui du diester cis ; quel que soit l'isomère de départ, le rendement est sensiblement quantitatif après une heure. Cette différence de réactivité peut se justifier par les mêmes considérations d'ordre stérique que celles qui ont été données dans le paragraphe précédent au sujet de la déshydratation des dialcools cis (ii) et trans (xi) par les réactifs alcalins.

⁽⁶⁰⁾ J. RIGAUDY et KHA VANG THANG, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1637.

⁽⁶¹⁾ A. PULLMAN, B. PULLMAN, E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, E. FISCHER, D. GINSBURG et Y. HIRSBERG, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 707.

⁽⁶²⁾ J. RIGAUDY et N. KIM CUONG, *C. R.*, 1959, 248, 262.

⁽⁶³⁾ G. M. BADGER, M. L. JONES et R. S. PEARCE, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1700. Voir aussi G. M. BADGER, *The structures and reactions of the aromatic compounds*. Cambridge Univ. Press, 1954, 109.

Partie expérimentale.

1 Les dialcools mésodihydroanthracéniques primaires cis (II) et trans (XI).

Bis-(hydroxyméthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracène cis (II). — Une solution de 0,3 g de diester méthylique de l'acide mésodihydroanthracènedicarboxylique-9.10 cis (VI) ⁽²³⁾ dans 20 cm³ d'un mélange à 50 p. 100 de tétrahydrofuranne et d'éther anhydres est ajoutée goutte à goutte à 11,5 cm³ d'une solution 0,88 M d'hydrure de lithium-aluminium dans l'éther. Le titre de la solution de LiAlH₄ est déterminé par dosage à l'iode selon Felkin ⁽²²⁾. On observe un léger échauffement. La solution, qui reste limpide, est placée 10 minutes à la secoueuse. On ajoute alors lentement de l'acétate d'éthyle. Il se forme un précipité incolore que l'on dissout par addition de CHH dilué. On lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. Après lavage du produit brut au benzène, on obtient 0,24 g (Rdt 99 p. 100) de dialcool cis (II) que l'on recristallise dans ce solvant : bâtonnets incolores, F_{inst.} = 165° [peu après la publication de ces résultats ⁽⁴⁷⁾, une préparation analogue du dialcool cis a été décrite par Beckett et Lingard ⁽⁴⁹⁾, F = 166°-168°].

Anal. : C₁₆H₁₆O₂ : Calc. p. 100 : C, 79,97 ; H, 6,71 ; H_{mob.}, 0,84. — *Tr.* : C, 80,02 ; H, 6,64 ; H_{mob.}, 0,84.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 6), λ_{max.} mμ (log ε) : 262 (2,87) ; 269 (2,83).

Pour recristalliser des quantités supérieures au gramme on peut utiliser l'acétate d'éthyle dans lequel le dialcool (II) est plus soluble que dans le benzène.

On obtient le même dialcool (II) en réduisant, selon une technique semblable, l'anhydride interne (I) correspondant au diacide cis (V), préparé selon Mathieu ⁽²³⁾, mais le rendement est abaissé 84 p. 100 par suite d'une légère résinification. Si l'on réduit le diacide cis lui-même, toujours par l'hydrure de lithium-aluminium, la résinification est encore plus importante et la réaction est incomplète puisqu'après 6 heures de contact des réactifs, on récupère 17 p. 100 de diacide de départ et le rendement en dialcool (II) n'est que de 43 p. 100.

Bis-(hydroxyméthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracène trans (XI). — On opère comme ci-dessus en partant du diester méthylique de l'acide mésodihydroanthracènedicarboxylique-9.10 trans (XV) ⁽²³⁾. La seule différence est la nécessité d'ajouter aussi rapidement que possible la solution de diester (1 g dans 40 cm³ du mélange à parties égales d'éther et de tétrahydrofuranne anhydres) à la solution d'hydrure de lithium-aluminium dans l'éther (21 cm³ 0,8 M). Pour éviter un échauffement excessif on refroidit le ballon dans un bain d'eau glacée. Moins de 2 minu-

tes après le début de l'addition, l'excès de réactif est détruit par de l'acétate d'éthyle et le traitement est poursuivi comme dans le cas de l'isomère *cis*. Après lavage du produit brut à l'éther, on obtient 0,71 g (Rdt 87 p. 100) de dialcool *trans* (XI) que l'on recristallise dans le benzène en refroidissant très lentement : bâtonnets incolores, $F_{\text{inst.}} = 106^{\circ}\text{--}107^{\circ}$.

Anal. : $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$: Calc. p. 100 : C, 79,97 ; H, 6,71 ; $\text{H}_{\text{mob.}}$, 0,84. — Tr. : C, 80,1 ; H, 6,8 ; $\text{H}_{\text{mob.}}$, 0,81.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 6), $\lambda_{\text{max.}}$ m μ (log ϵ) : 257 (2,95) ; 269 (2,77).

Après plusieurs mois de conservation à l'obscurité, le produit, même soigneusement purifié, jaunit et s'altère légèrement.

Diesters méthanesulfoniques (III) et (XII). — **Diester *cis* (III).** — A une solution refroidie dans la glace de 2 g de dialcool *cis* (II) dans 15 cm³ de pyridine anhydre, on ajoute goutte à goutte en remuant 2,5 cm³ de chlorure de méthanesulfonyle (2 fois la quantité théorique) puis on abandonne 45 minutes à température ambiante. Il se forme des cristaux nacrés incolores de chlorure de pyridinium. On verse sur de la glace pilée, fait cristalliser par grattage, traite par ClH dilué jusqu'à acidité, lave 3 fois à l'eau puis 1 fois au méthanol. On obtient alors 3,3 g (Rdt 100 p. 100) de diester méthanesulfonique *cis* (III) que l'on recristallise dans 85 cm³ d'éthanol en laissant refroidir lentement la solution : prismes massifs incolores, $F_{\text{inst.}} = 132^{\circ}$.

Anal. : $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2$: Calc. p. 100 : C, 54,53 ; H, 5,08 ; S, 16,17. — Tr. : C, 54,33 ; H, 5,04 ; S, 16,13.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 7), $\lambda_{\text{max.}}$ m μ (log ϵ) : 262 (2,71) ; 269 (2,65).

Diester *trans* (XII). — On suit une technique strictement identique à la précédente en partant du dialcool *trans* (XI). Le diester méthanesulfonique *trans* (XII), obtenu avec un rendement quantitatif, est recristallisé dans l'éthanol : aiguilles incolores, $F_{\text{inst.}} = 165^{\circ}$.

Anal. : $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2$: Calc. p. 100 : C, 54,53 ; H, 5,08 ; S, 16,17. — Tr. : C, 54,80 ; H, 5,14 ; S, 16,09.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 7), $\lambda_{\text{max.}}$ m μ (log ϵ) : 262 (2,74) ; 269 (2,62).

Diacétates (IV) et (XIII). — **Diacétate *cis* (IV).** — A une solution de 0,4 g de dialcool *cis* (II) dans 10 cm³ d'acide acétique cristallisable, on ajoute goutte à goutte en remuant 1 g (0,55 cm³) d'acide sulfurique concentré. Après 48 heures d'abandon, on verse sur de la glace pilée, extrait à l'éther, lave avec CO_3Na_2 jusqu'à neutralisation, traite au noir végétal, sèche et chasse le solvant. On obtient ainsi 0,51 g (Rdt 94 p. 100) de diacétate *cis* (IV) que l'on recristallise dans la ligroïne 60°-80° : prismes allongés incolores, $F_{\text{tube}} = 76^{\circ}$.

Anal. : $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$: Calc. p. 100 : C, 74,05 ; H, 6,22. — Tr. : C, 73,75 ; H, 6,16.

Spectre U. V. (éthanol), $\lambda_{\text{max.}}$ m μ (log ϵ) : 263 (2,76) ; 270 (2,73).

Par action à 90° pendant 1 heure de 0,16 cm³ d'anhydride acétique sur 0,05 g de dialcool cis (II) dissous dans 1 cm³ de pyridine, on obtient le même diacétate.

Diacétate trans (XIII). — Le traitement du dialcool trans (XI) selon l'une ou l'autre des deux méthodes précédentes conduit à un produit non cristallisé (Rdt 100 p. 100 pour le diacétate).

2) Déshydratation en milieu acide.

Action du chlorure de zinc sur le dialcool (II). — 0,1 g de dialcool cis (II), 0,8 g de chlorure de zinc fraîchement fondu et pulvérisé et 3 cm³ de benzène sont placés dans un tube en verre Pyrex. Après scellement, on le plonge pendant une heure dans un bain d'huile à 150°-160° en l'agitant de temps en temps. Après refroidissement, on reprend à l'eau et à l'éther, traite par ClH dilué jusqu'à clarification, lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. On obtient ainsi 0,09 g d'huile jaune que l'on soumet à la chromatographie sur alumine séchée 30 minutes à 130°. On recueille principalement, par élution au cyclohexane et au benzène, des fractions non cristallisées plus ou moins résinifiées. Par élution à l'éther, on isole un produit incolore très impur qui, après recristallisation dans le cyclohexane, fournit 0,017 g (Rdt 15 p. 100) d'hydroxyméthyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VII) identifié, par l'épreuve du mélange, à un échantillon obtenu selon la technique décrite ci-dessous ($F_{\text{tube}} = 86^{\circ}$ -87°).

Action de l'acide acétique sur les diesters méthanesulfoniques (III) et (XII). — 1 g de diester méthanesulfonique cis (III) et 25 cm³ d'acide acétique sont portés au reflux pendant 50 heures. La solution prend une coloration vert pâle et une fluorescence bleue. On reprend à l'eau, extrait à l'éther, traite au bicarbonate de sodium jusqu'à neutralisation, lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,63 g d'une huile jaune à fluorescence bleue que l'on soumet à la chromatographie sur alumine séchée 30 minutes à 125°. On sépare ainsi :

a) par élution au cyclohexane d'une zone incolore et non fluorescente, 0,02 g (Rdt 4 p. 100) de dibenzo-1.2-5.6 cyclooctatétrène (X) ;

b) par élution au benzène d'une zone incolore à fluorescence bleue, 0,23 g d'huile jaune incristallisable ;

c) par élution à l'éther d'une zone incolore et non fluorescente, 0,34 g (Rdt 60 p. 100) d'hydroxyméthyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VII) puis 0,05 g d'huile incolore incristallisable.

Le traitement dans les mêmes conditions du diester méthanesulfonique trans (XII) conduit à des résultats de même nature.

DIBENZO-1.2-5.6 CYCLOOCTATÉTRÈNE (X). — Prismes massifs incolores (éthanol), $F_{\text{inst.}} = 107^{\circ}$ -108° [$F = 106,2^{\circ}$ -106,9° d'après (53 a).

$F = 106,8^{\circ}$ - $108,1^{\circ}$ d'après ⁽⁵²⁾]. Ce composé a été identifié, par l'épreuve du mélange, à un échantillon authentique aimablement fourni par le Professeur Cope.

HYDROXYMÉTHYL-1 DIBENZO-2.3-6.7 CYCLOHEPTATRIÈNE (VII). — Par recristallisation dans le cyclohexane, ce composé se présente sous forme d'un feutrage incolore d'aspect cotonneux envahissant toute la masse : $F_{\text{tube}} = 86^{\circ}$ - 87° .

Anal. : $C_{16}H_{14}O$: Calc. p. 100 : C, 86,45 ; H, 6,35 ; $H_{\text{mob.}}$, 0,45. — Tr. : C, 86,35 ; H, 6,21 ; $H_{\text{mob.}}$, 0,46.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 8), λ_{max} , m μ (log ϵ) : 292 (4,15).

HYDROLYSE ALCALINE DE LA FRACTION b PRÉCÉDENTE. — Par reflux dans la potasse méthylique M pendant 10 minutes, cette fraction conduit principalement à l'alcool à cycle central heptagonal (VII). Elle est donc vraisemblablement constituée par l'acétate (IX) de cet alcool, souillé d'une impureté fluorescente. L'alcool (VII) ainsi obtenu représente un rendement de 28 p. 100 par rapport au diester méthane-sulfonique de départ.

Action du mélange acide acétique-acide chlorhydrique sur les diesters méthanesulfoniques (III) et (XII). — 0,5 g de diester méthanesulfonique cis (III) et 10 cm³ d'acide acétique contenant 10 p. 100 d'acide chlorhydrique concentré sont placés dans un tube en verre Pyrex. Après scellement, on tiédit en agitant jusqu'à dissolution puis on plonge le tube dans un bain d'huile à 130° pendant 2 heures. Le contenu, qui a une coloration brun verdâtre, est repris à l'eau et à l'éther. On traite par du bicarbonate de sodium jusqu'à neutralisation, lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,3 g de cristaux résineux.

La chromatographie sur alumine séchée 15 minutes à 125° permet d'en séparer :

a) par élution au cyclohexane d'une zone incolore et pratiquement non fluorescente, 0,28 g (Rdt 92 p. 100) de chlorométhyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VIII) ;

b) par élution au benzène d'une zone légèrement jaune à fluorescence bleue, 0,01 g d'huile incristallisable dont l'hydrolyse alcaline conduit principalement à l'alcool à cycle central heptagonal (VII) ;

c) par élution à l'éther d'une zone incolore et non fluorescente, 0,01 g (Rdt 4 p. 100) d'hydroxyméthyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VII).

Le chlorométhyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VIII) se présente, après recristallisation dans le méthanol, en bâtonnets incolores, $F_{\text{tube}} = 70^{\circ}$ - $70,5^{\circ}$.

Anal. : $C_{16}H_{13}Cl$: Calc. p. 100 : C, 79,82 ; H, 5,44 ; Cl, 14,73. — Tr. : C, 79,67 ; H, 5,24 ; Cl, 14,80.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 8), λ_{max} , m μ (log ϵ) : 291 (4,17).

Si au lieu d'opérer en tube scellé on chauffe au reflux pendant 50 heures une solution de diester (III) dans l'acide acétique contenant 10 p. 100 d'acide chlorhydrique concentré, les résultats sont qualitativement de même nature mais le rendement en chlorure (VIII) (45 p. 100) est abaissé au profit de l'alcool correspondant (VII) (Rdt 36 p. 100).

Dans tous les cas, les résultats restent semblables aux précédents lorsque l'on remplace le diester méthanesulfonique *cis* (III) par son isomère *trans* (XII).

Action du mélange acide acétique-acide chlorhydrique sur l'alcool (VII). — 0,025 g d'alcool à cycle central heptagonal (VII) et 2 cm³ d'acide acétique, contenant 10 p. 100 de ClH concentré, sont chauffés à 130° en tube scellé pendant 2 heures. Après un traitement identique à celui qui est décrit au paragraphe précédent, on sépare par chromatographie sur alumine séchée 15 minutes à 125°, 44 p. 100 d'alcool de départ (VII), 11 p. 100 de son chlorure (VIII) et 45 p. 100 de son acétate (IX) non cristallisé.

Action du chlorure de thionyle sur l'alcool (VII). — A une solution refroidie dans la glace de 0,025 g d'alcool à cycle central heptagonal (VII) dans 2 cm³ de pyridine, on ajoute 3 gouttes de chlorure de thionyle. On porte alors à 100° pendant une heure, reprend à l'eau, extrait à l'éther, lave à ClH dilué puis à l'eau, sèche et chasse le solvant. Le produit brut ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur alumine séchée 15 minutes à 125° : on isole 0,021 g (Rdt 80 p. 100) de chlorure (VIII).

Action de l'anhydride acétique sur l'alcool (VII). — A une solution de 0,01 g d'alcool à cycle central heptagonal (VII) dans 1 cm³ de pyridine, on ajoute 0,04 cm³ d'anhydride acétique (10 fois la quantité théorique) puis on maintient une heure à 90°. On reprend à l'eau et à l'éther, lave à ClH dilué puis au bicarbonate de sodium, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,012 g (Rdt 100 p. 100 pour l'acétate (IX)) d'huile incolore ; tous les essais pour en amorcer la cristallisation sont restés sans succès. Par reflux dans la potasse méthyllique M pendant 10 minutes, cette huile redonne quantitativement l'alcool de départ (VII).

Méthylène-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (XVI). — 0,25 g de chlorure (VIII) et 4 cm³ de potasse éthylique M sont placés dans un tube en verre Pyrex. Après scellement, on tiédit en agitant jusqu'à dissolution puis on plonge le tube pendant 20 minutes dans un bain d'huile à 135°. Il se forme sur les parois un dépôt cristallin de chlorure de potassium. On reprend à l'éther, lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,213 g (Rdt 100 p. 100) de méthylène-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (XVI) que l'on recristallise dans l'éthanol : cristaux incolores, $F_{inst.} = 119^{\circ}$ [$F = 119,8^{\circ}$ - $120,4^{\circ}$ d'après (53b) ; $F = 119^{\circ}$ d'après (13)].

Anal. : $C_{18}H_{12}$: Calc. p. 100 : C, 94,08 ; H, 5,92. — Tr. : C, 93,9 ; H, 6,1.

Spectre U. V. (éthanol) : identique à celui qui a déjà été publié ⁽⁵⁵⁾.

Halochromie rouge vif dans SO_4H_2 concentré ^(53 b).

Le produit ainsi obtenu a en outre été identifié, par l'épreuve du mélange, à un échantillon authentique préparé selon Cope et Fenton ^(53 b).

3) Déshydratation en milieu alcalin.

A) **Cas des dialcools libres (II) et (XI).** Action de la potasse iso-amylique au reflux sur les dialcools (II) et (XI). — On dissout en tiédissant 1 g de dialcool cis (II) dans 5 cm³ de potasse iso-amylique M puis on porte au reflux pendant 10 minutes sous un léger courant d'azote. La solution, qui a pris une coloration jaune-orangé, laisse déposer par refroidissement d'abondants cristaux jaunes. On les essore, lave trois fois avec de l'éthanol aqueux à 50 p. 100 et obtient ainsi 0,72 g (Rdt 78 p. 100) de méthyl-9 hydroxyméthyl-10 anthracène (XIX) à l'état brut, $F_{inst.} = 228^\circ$. Les liqueurs mères sont extraites au benzène. On lave la solution organique à l'eau, sèche et chasse le solvant. Les cristaux très résineux ainsi isolés, sont d'abord lavés au cyclohexane puis recristallisés dans 2 cm³ d'éthanol. Après séparation de quelques milligrammes de produit jaune insoluble et infusible, on obtient, par refroidissement, une nouvelle fraction de 0,02 g (Rdt 2 p. 100) de cristaux jaunes d'alcool anthracénique (XIX) puis, après concentration, 0,15 g (15 p. 100) de cristaux incolores de dialcool de départ (II), identifiés par l'épreuve du mélange.

Dans les mêmes conditions que ci-dessus, le dialcool trans (XI) conduit à la formation d'abondantes aiguilles jaunes après une minute seulement de reflux dans la potasse iso-amylique M. On arrête la réaction au bout de trois minutes et traite de façon identique au cas précédent. On isole ainsi un premier jet d'alcool anthracénique brut (XIX), $F_{inst.} = 228^\circ$, avec un rendement de 87 p. 100. Dans les liqueurs de lavage, on récupère encore 3 p. 100 de cet alcool mais on ne caractérise pas de produit de départ.

Méthyl-9 hydroxyméthyl-10 anthracène (XIX). — L'obtention à l'état pur de cet alcool s'est révélée difficile si l'on opère par recristallisation dans le benzène ou l'éthanol du produit brut provenant de la déshydratation du dialcool mésodihydroanthracénique cis (II) selon la technique précédente. Les fines aiguilles jaunes d'alcool anthracénique (XIX) ainsi isolées donnent bien des résultats analytiques conformes à la théorie mais elles présentent généralement un point de fusion peu net ($F_{inst.} = 225^\circ-228^\circ$), même après plusieurs recristallisations. La chromatographie sur alumine ou la sublimation n'ont pas donné des résultats plus satisfaisants. Au contraire, le passage par l'intermédiaire de

l'acétate correspondant (xx) conduit, après hydrolyse alcaline, à l'alcool anthracénique (xix) à l'état pur : $F_{\text{inst.}} = 229^{\circ}$.

0,2 g d'acétate (xx) (voir ci-dessous) sont dissous dans 15 cm³ de méthanol à l'ébullition ; on ajoute alors 5 cm³ de potasse méthylique 4 M et poursuit le chauffage. Après 2 minutes, on observe l'apparition d'abondants cristaux jaunes. On maintient le reflux pendant 10 minutes, reprend à l'eau, essore et lave 3 fois avec du méthanol aqueux à 50 p. 100. On obtient ainsi 0,165 g (Rdt 98 p. 100) de fines aiguilles jaunes de méthyl-9 hydroxyméthyl-10 anthracène (xix), $F_{\text{inst.}} = 229^{\circ}$. Le point de fusion n'est pas modifié après plusieurs recristallisations dans le benzène.

Anal. : $C_{16}H_{14}O$: Calc. p. 100 : C, 86,45 ; H, 6,35 ; $H_{\text{mob.}}$, 0,45. — Tr. : C, 86,7 ; H, 6,2 ; $H_{\text{mob.}}$, 0,47.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 9), $\lambda_{\text{max.}}$, m μ (log ϵ) : 258 (5,21) ; 337 (3,48) ; 354 (3,81) ; 372 (4,02) ; 393 (4,0).

Il est à noter que si l'alcool anthracénique (xix) est préparé par déshydratation en milieu alcalin du dialcool mésodihydroanthracénique trans (xi), le produit brut ne présente plus les difficultés de purification précédentes : une simple recristallisation dans le benzène est suffisante.

Méthyl-9 acétoxyméthyl-10 anthracène (xx). — 0,5 g d'alcool anthracénique (xix) sont dissous dans 7 cm³ de pyridine anhydre. On ajoute 1 cm³ d'anhydride acétique, maintient 1 heure à 90° puis abandonne une nuit à température ambiante. On reprend à l'eau, extrait à l'éther, lave la solution étherée avec ClH dilué, puis avec CO_3HNa , sèche et chasse le solvant. On obtient 0,59 g (Rdt 99 p. 100) d'acétate (xx) que l'on recristallise dans 15 cm³ de cyclohexane : paillettes jaunes, $F_{\text{inst.}} = 148^{\circ}$.

Anal. : $C_{18}H_{16}O_2$: Calc. p. 100 : C, 81,79 ; H, 6,1. — Tr. : C, 81,9 ; H, 6,1.

Spectre U. V. (éthanol), $\lambda_{\text{max.}}$, m μ (log ϵ) : 257 (5,21) ; 338 (3,45) ; 356 (3,82) ; 374 (4,02) ; 395 (4,0).

Méthyl-9 éthoxyméthyl-10 anthracène (xxi). — a) À PARTIR D'ALCOOL ANTHRACÉNIQUE (XIX). — 0,2 g de cet alcool (xix), 0,4 g d'acide picrique et 6 cm³ d'éthanol absolu sont portés au reflux pendant 1 heure. Par refroidissement, la solution laisse déposer 0,33 g de prismes brun rouge de picrate de l'éther (xxi), $F_{\text{inst.}} = 126^{\circ}$ [$F = 117^{\circ}$ - 118° d'après ⁽⁵⁶⁾]. Un échantillon préparé selon Badger et Pearce ⁽⁵⁶⁾ par action de l'acide picrique sur une solution dans l'éthanol de diméthyl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (xxii), présente un point de fusion instantané de 126° et ne dépressionne pas en mélange avec le picrate obtenu ci-dessus.

La décomposition par l'ammoniaque d'une solution dans le benzène de picrate précédemment préparé à partir de l'alcool (xix) conduit

au méthyl-9 éthoxyméthyl-10 anthracène (xxi) que l'on recristallise dans l'éthanol : cristaux jaunes, $F_{\text{inst.}} = 105^{\circ}\text{-}106^{\circ}$ [$F = 106^{\circ}\text{-}107^{\circ}$ d'après ⁽⁵⁶⁾], ne présentant pas de dépression à l'épreuve du mélange avec un échantillon préparé selon Badger et Pearce ⁽⁵⁶⁾.

Anal. : $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$: Calc. p. 100 : C, 86,36 ; H, 7,25. — Tr. : C, 86,6 ; H, 7,3.

L'éther (xxi) ainsi obtenu a un spectre d'absorption U. V. sensiblement identique à celui qui a déjà été publié ⁽⁵⁶⁾.

b) À PARTIR DU DIALCOOL MÉSODIHYDROANTHRACÉNIQUE (II). — Dans un tube à essais en verre Pyrex, on place 0,05 g de dialcool cis (II), une pastille de potasse (0,11 g environ) et 2 cm³ d'éthanol absolu. Après avoir scellé le tube, on le plonge pendant une heure et demie dans un bain d'huile à 135°-140°. On reprend à l'eau, extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche, chasse le solvant et lave le produit brut avec quelques gouttes d'éthanol. On obtient ainsi 0,048 g (Rdt 93 p. 100) de méthyl-9 éthoxyméthyl-10 anthracène (xxi).

B) Cas des diesters méthanesulfoniques (III) et (XII). — **Action des réactifs alcalins à chaud sur les diesters (III) et (XII).** — L'emploi de divers alcalis alcooliques au reflux (potasse méthylique, éthylate de sodium dans l'éthanol, *t*-butylate de potassium dans l'alcool *t*-butylique) conduit à des produits d'apparences identiques dans tous les cas.

On dissout 0,15 g de diester méthanesulfonique cis (III) dans 5 cm³ d'éthanol absolu à l'ébullition puis on ajoute 5 cm³ d'une solution M d'éthylate de sodium dans l'éthanol. Il se forme aussitôt un précipité orangé. Après 5 minutes de reflux, on laisse refroidir, essore, lave à l'éthanol puis à l'acétone. On obtient ainsi 0,06 g d'un composé orangé, infusible mais virant au jaune au-dessus de 200° et charbonnant sans fondre vers 450°-500°. L'analyse permet de lui attribuer une constitution $(\text{C}_{16}\text{H}_{12})_n$.

Anal. : $(\text{C}_{16}\text{H}_{12})_n$: Calc. p. 100 : C, 94,08 ; H, 5,92. — Tr. : C, 94,08 ; H 6,11.

Spectre U. V. (chloroforme) (fig. 10), λ_{max} , m μ : 257, 281, 382, 419.

Ce produit est extrêmement peu soluble dans des solvants organiques aussi divers que le benzène, le toluène, le xylène, le chloroforme, l'acétone, l'éthanol, l'acide acétique, le dioxanne, le tétrahydrofuranne, le sulfure de carbone, le chlorobenzène, la tétraline ; il présente une faible fluorescence jaune à l'état sec et une fluorescence jaune verdâtre lorsqu'il est en présence de la plupart des solvants précédents.

Si l'on traite dans les mêmes conditions le diester méthanesulfonique trans (XII), on obtient un solide orangé infusible dont les caractéristiques et le spectre d'absorption dans l'ultraviolet sont identiques à ceux du produit précédent.

Anal. : $(\text{C}_{16}\text{H}_{12})_n$: Calc. p. 100 : C, 94,08 ; H, 5,92. — Tr. : C, 94,2 ; H, 5,8

Spectre U. V. (chloroforme), λ_{max} , m μ : 257, 281, 382, 419.

Action du triton B à basse température sur les diesters (III) et (XII): bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène XXIII. — Technique générale. — A une solution refroidie à -25° de 0,05 g de diester méthanesulfonique cis (III) ou trans (XII) dans 2 cm³ de tétrahydrofurane exempt de peroxydes, on ajoute 0,8 cm³ d'une solution 1,3 N de triton B dans le méthanol, également refroidie à -25° 4 fois la quantité théorique. Des cristaux nacrés incolores apparaissent après 1 minute environ. Le mélange réactionnel A ainsi obtenu a alors été traité selon l'une ou l'autre des techniques suivantes :

a) DOSAGE DU BIS-MÉTHYLÈNE-9.10 DIHYDRO-9.10 ANTHRACÈNE (XXIII). — Après 1 heure d'abandon à -25° du mélange réactionnel A, on traite par 0,5 cm³ d'acide acétique dilué de deux fois son volume d'eau et préalablement refroidi à la limite de congélation. L'excès de triton B est ainsi neutralisé et les cristaux nacrés précédemment formés se dissolvent. On ajoute alors rapidement 5 cm³ d'une solution 0,1 N d'iode dans le tétrachlorure de carbone. Il se forme un abondant précipité ocre jaune de bis-iodométhyl-9.10 anthracène (XXVII). Après addition de quelques grains d'iode de potassium et d'un peu d'empois d'amidon, on dose l'iode en excès par le thiosulfate de sodium 0,1 N. De la quantité d'iode consommé, on déduit le rendement en bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène (XXIII) qui est de 97 à 100 p. 100, quelle que soit la nature stéréochimique du diester de départ (III) ou (XII). Si, au lieu de laisser les réactifs en contact pendant 1 heure on arrête la réaction après 5 minutes à -25° , le dosage à l'iode indique un rendement en composé bis-méthylénique (XXIII) de 56 p. 100 lorsqu'on part de diester méthanesulfonique cis (III) et de 80 p. 100 lorsqu'on part de son isomère trans (XII).

b) CONCENTRATION A BASSE TEMPÉRATURE DES SOLUTIONS DE BIS-MÉTHYLÈNE-9.10 DIHYDRO-9.10 ANTHRACÈNE XXIII. — Après 1 heure d'abandon à -25° du mélange réactionnel A obtenu selon la technique générale décrite ci-dessus, on reprend à l'éther préalablement refroidi au-dessous de 0° puis à l'eau en présence de glace. On ajoute goutte à goutte ClH dilué jusqu'à neutralisation de l'excès de triton B, lave à l'eau à 0° et sèche sur SO₄Na₂. On évapore alors le solvant sous le vide d'une trompe à eau en maintenant la solution éthérée, qui est incolore, à -60° au moyen d'un mélange réfrigérant neige carbonique-chloroforme. L'évaporation complète demande 3 jours. On ne recueille, sur les parois du tube, qu'un produit polymérisé, jaune et infusible.

Dans une autre expérience, cette concentration a été effectuée à 0° après avoir ajouté à la solution de monomère (XXIII) 1,5 mg d'hydroquinone. Là encore on ne recueille qu'un produit polymérisé jaune et infusible.

c) ESSAIS DE SÉPARATION DU BIS-MÉTHYLÈNE-9.10 DIHYDRO-9.10 ANTHRACÈNE (XXIII) PAR PRÉCIPITATION. — Trois fractions de 0,05 g de diester méthanesulfonique *cis* (III) sont traitées simultanément par le triton B selon la technique générale précédemment décrite. Après 1 heure de contact des réactifs à -25° , on ajoute quelques morceaux de glace dans chaque tube. On observe d'abord la dissolution des cristaux naclés formés au cours de la réaction, puis l'apparition d'un précipité incolore qui commence à jaunir après quelques dizaines de secondes. L'un des tubes est traité aussi vite que possible par de l'acide acétique dilué puis par de l'iode selon la technique décrite au paragraphe a) ci-dessus. Il s'écoule environ 1 minute entre l'addition de la glace et celle de l'iode. Les deux autres tubes sont traités de façon semblable en attendant respectivement 2 et 20 minutes entre la précipitation par la glace et l'addition d'iode. Les rendements en bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène, déterminés après dosage de l'excès d'iode, sont respectivement de 90, 74 et 19 p. 100.

Si l'on essaye de séparer par filtration le précipité formé après addition de glace, on n'isole qu'un produit polymérisé jaune et infusible.

d) SPECTRE D'ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET DU BIS-MÉTHYLÈNE-9.10 DIHYDRO-9.10 ANTHRACÈNE (XXIII). — Ce spectre a été déterminé sur une solution de monomère (XXIII) dans l'éther, préparée extemporanément.

Après 1 heure d'abandon à -25° du mélange réactionnel A obtenu selon la technique générale décrite ci-dessus, on reprend à l'éther R. P. puis on effectue 6 lavages à l'eau distillée en présence de glace. La solution étherée incolore est séchée sur sulfate de sodium. On peut déterminer, par dosage à l'iode sur une partie aliquote, la concentration en composé bis-méthylénique (XXIII) mais du fait de la dilution de cette solution, ce dosage est entaché d'une grande imprécision. La courbe d'absorption du composé (XXIII) ainsi déterminée (fig. 12) présente un maximum à 283 m μ . Un témoin, obtenu dans les mêmes conditions mais en l'absence d'ester méthanesulfonique, présente une absorption pratiquement nulle entre 200 et 350 m μ .

e) Bis-(Iodométhyl)-9.10 ANTHRACÈNE (XXVII). — Après 1 heure d'abandon à -25° du mélange réactionnel A obtenu à partir de 0,25 g de diester méthanesulfonique *cis* (III) ou *trans* (XII) selon la technique générale précédemment décrite, on ajoute 1 cm³ d'un mélange à 50 p. 100 et refroidi à 0° d'eau et d'acide acétique, puis, aussitôt après, une solution préparée extemporanément de 0,32 g d'iode dans 2 cm³ de tétrahydrofuranne à 0°. Il se forme un abondant précipité brun. On dilue avec 80 cm³ d'eau à température ambiante puis on agite dans une ampoule à décanter avec du thiosulfate de sodium jusqu'à virage de la coloration au jaune clair. On essore, lave à l'eau, sèche et obtient 0,24 g

(Rdt 83 p. 100) de bis-iodométhyl-9.10 anthracène (xxvii) à l'état brut. On le recrystallise dans le benzène en opérant rapidement : bâtonnets prismatiques jaunes, infusibles, mais se décomposant à la chaleur avec émission de vapeurs violettes d'iode. Cette décomposition est rapide au-dessus de 120° et, après un brunissement passager, il reste un résidu jaune infusible d'aspect semblable à celui du produit de polymérisation du bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène. Du fait de cette instabilité, les analyses du diiodure (xxvii) présentent toujours un léger défaut d'iode (3 à 4 p. 100 environ). Afin de s'assurer de sa structure, ce diiodure a alors été transformé en deux composés déjà décrits :

1° *Bis-(méthoxyméthyl)-9.10 anthracène* (xxviii). — 0,04 g de diiodure (xxvii) et 2 cm³ de potasse méthyllique M sont portés au reflux pendant 20 minutes. La solution prend une forte fluorescence bleue. On traite à l'eau, extrait à l'éther, sépare 1 mg environ de produit jaune insoluble et infusible, chasse le solvant et obtient 0,02 g de cristaux jaunes de bis-méthoxyméthyl-9.10 anthracène (xxviii). $F_{\text{inst.}} = 180^{\circ}\text{--}181^{\circ}$ ($F = 181^{\circ}\text{--}182^{\circ}$ d'après ⁽⁵⁸⁾), ne présentant pas de dépression en mélange avec un échantillon authentique ⁽⁵⁸⁾.

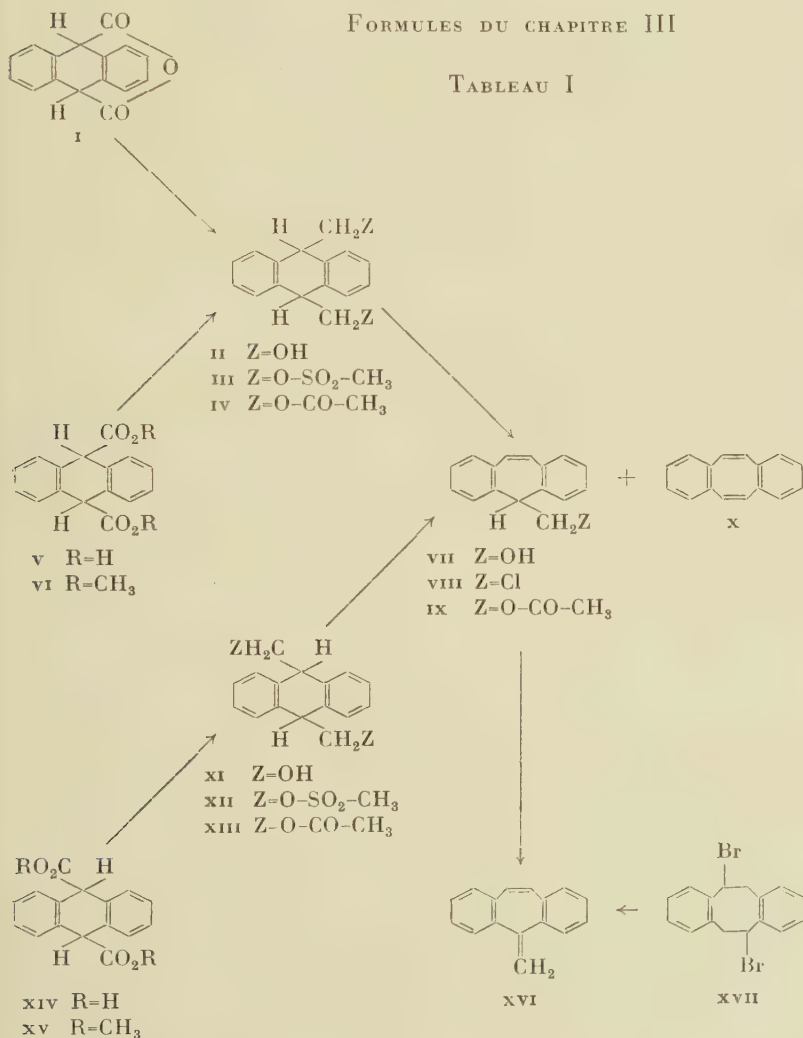
2° *Bis-(acétoxyméthyl)-9.10 anthracène* (xxix). — 0,065 g de diiodure (xxvii), 0,5 g d'acétate de potassium fraîchement fondu et pulvérisé et 3 cm³ d'acide acétique sont portés au reflux pendant 1 heure. On reprend à l'eau et sépare par centrifugation le précipité jaune formé que l'on recrystallise dans l'éthanol ou le benzène. On obtient ainsi des prismes allongés jaune clair de bis-acétoxyméthyl-9.10 anthracène (xxix), $F_{\text{inst.}} = 225^{\circ}$ ($F = 224^{\circ}\text{--}225^{\circ}$ d'après ⁽⁵⁸⁾), ne présentant pas de dépression en mélange avec un échantillon authentique ⁽⁵⁸⁾.

f) **HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DU BIS-MÉTHYLÈNE-9.10 DIHYDRO-9.10 ANTHRACÈNE (xxiii).** — A partir de 0,2 g de diester méthane-sulfonique cis (iii) on prépare une solution dans l'éther du composé bis-méthylénique (xxiii) en suivant la technique décrite au paragraphe b) ci-dessus. On ajoute 0,5 g de nickel de Raney fraîchement préparé et agite en présence d'hydrogène. L'absorption est d'abord rapide (23 cm³ à 0°-760 mm en 3 minutes) puis devient ensuite négligeable. On arrête après 7 minutes, sépare le nickel par filtration, chasse le solvant, lave les cristaux bruts à l'éthanol et obtient 0,082 g de paillettes incolores, $F_{\text{inst.}} = 80^{\circ}\text{--}82^{\circ}$. Après recrystallisation dans l'éthanol le point de fusion reste peu net, $F_{\text{inst.}} = 80^{\circ}\text{--}85^{\circ}$. En soumettant ce dernier produit à la chromatographie sur alumine (séchage 15 minutes à 140°; colonne de 50 cm de hauteur), on obtient successivement, par élution au cyclohexane, 40 p. 100 de l'isomère $F_{\text{inst.}} = 130^{\circ}$ du diméthyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (xxv) [$F = 130^{\circ}\text{--}131^{\circ}$ d'après ⁽⁶³⁾; $F = 130^{\circ}$ d'après ⁽⁴⁹⁾], 32 p. 100 d'un mélange de caractéristiques semblables à celles du produit de départ et 20 p. 100 de

diméthyl-9.10 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène (xxvi), $F_{\text{inst.}} = 110^{\circ}$ [$F = 110^{\circ}$ - $110,5^{\circ}$ d'après ⁽⁶²⁾]. Ce dernier a été identifié à un échantillon authentique ⁽⁶²⁾ par l'épreuve du mélange. Quant à l'isomère $F = 130^{\circ}$ du diméthyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (xxv), un échantillon de référence a été préparé par réduction du diméthyl-9.10 anthracène au moyen du sodium dans l'éthanol ⁽⁶³⁾. Beckett et Lingard ⁽⁴⁹⁾ ont récemment montré que cet isomère $F = 130^{\circ}$ devait être regardé comme ayant la configuration *cis* (xxv *b*), contrairement à ce qui avait été antérieurement proposé ⁽⁶³⁾.

FORMULES DU CHAPITRE III

TABLEAU I



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Quelques aspects récents de l'étude des biradicaux.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 juin 1960.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris

JEAN SARRAILH.

